

**Beiträge zur Aufklärung der
Elektronenstruktur von Silicium und
intermetallischen Siliciumverbindungen**

Untersuchungen an der K- und L-Serie
des Siliciums

Erich Zöpf

1972

Beiträge zur Aufklärung der Elektronenstruktur von
Silicium und intermetallischen Siliciumverbindungen

Untersuchungen an der K- und L-Serie des Siliciums

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der

Fakultät für Physik

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Erich Zöpf

aus

Moosburg a.d. Isar

Juli 1972



- I. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Faessler
 - II. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Sizmann
- Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 1972

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Hauptteil	2
1. Der Versuchsaufbau	3
a) Das Experiment	3
b) Anforderungen an die Apparatur	4
c) Beschreibung der Apparatur	5
d) Ergebnisse und Diskussion	6
2. Die Messergebnisse	7
a) Die Messwerte	7
b) Die Messunsicherheit	8
c) Die Messergebnisse	9
3. Die Messergebnisse	10
a) Die Messergebnisse	10
b) Die Messergebnisse	11
c) Die Messergebnisse	12
4. Zusammenfassung	13
III. Der Versuchsaufbau	14
1. Der Versuchsaufbau	14
a) Der Versuchsaufbau	14
b) Der Versuchsaufbau	15
2. Der Versuchsaufbau	16
a) Der Versuchsaufbau	16
b) Der Versuchsaufbau	17
3. Der Versuchsaufbau	18
a) Der Versuchsaufbau	18
b) Der Versuchsaufbau	19
4. Der Versuchsaufbau	20
a) Der Versuchsaufbau	20
b) Der Versuchsaufbau	21
5. Der Versuchsaufbau	22
a) Der Versuchsaufbau	22
b) Der Versuchsaufbau	23
6. Der Versuchsaufbau	24
a) Der Versuchsaufbau	24
b) Der Versuchsaufbau	25
7. Der Versuchsaufbau	26
a) Der Versuchsaufbau	26
b) Der Versuchsaufbau	27
8. Der Versuchsaufbau	28
a) Der Versuchsaufbau	28
b) Der Versuchsaufbau	29
9. Der Versuchsaufbau	30
a) Der Versuchsaufbau	30
b) Der Versuchsaufbau	31
10. Der Versuchsaufbau	32
a) Der Versuchsaufbau	32
b) Der Versuchsaufbau	33
11. Der Versuchsaufbau	34
a) Der Versuchsaufbau	34
b) Der Versuchsaufbau	35
12. Der Versuchsaufbau	36
a) Der Versuchsaufbau	36
b) Der Versuchsaufbau	37
13. Der Versuchsaufbau	38
a) Der Versuchsaufbau	38
b) Der Versuchsaufbau	39
14. Der Versuchsaufbau	40
a) Der Versuchsaufbau	40
b) Der Versuchsaufbau	41
15. Der Versuchsaufbau	42
a) Der Versuchsaufbau	42
b) Der Versuchsaufbau	43
16. Der Versuchsaufbau	44
a) Der Versuchsaufbau	44
b) Der Versuchsaufbau	45
17. Der Versuchsaufbau	46
a) Der Versuchsaufbau	46
b) Der Versuchsaufbau	47
18. Der Versuchsaufbau	48
a) Der Versuchsaufbau	48
b) Der Versuchsaufbau	49
19. Der Versuchsaufbau	50
a) Der Versuchsaufbau	50
b) Der Versuchsaufbau	51
20. Der Versuchsaufbau	52
a) Der Versuchsaufbau	52
b) Der Versuchsaufbau	53
21. Der Versuchsaufbau	54
a) Der Versuchsaufbau	54
b) Der Versuchsaufbau	55
22. Der Versuchsaufbau	56
a) Der Versuchsaufbau	56
b) Der Versuchsaufbau	57
23. Der Versuchsaufbau	58
a) Der Versuchsaufbau	58
b) Der Versuchsaufbau	59
24. Der Versuchsaufbau	60
a) Der Versuchsaufbau	60
b) Der Versuchsaufbau	61
25. Der Versuchsaufbau	62
a) Der Versuchsaufbau	62
b) Der Versuchsaufbau	63
26. Der Versuchsaufbau	64
a) Der Versuchsaufbau	64
b) Der Versuchsaufbau	65
27. Der Versuchsaufbau	66
a) Der Versuchsaufbau	66
b) Der Versuchsaufbau	67
28. Der Versuchsaufbau	68
a) Der Versuchsaufbau	68
b) Der Versuchsaufbau	69
29. Der Versuchsaufbau	70
a) Der Versuchsaufbau	70
b) Der Versuchsaufbau	71
30. Der Versuchsaufbau	72
a) Der Versuchsaufbau	72
b) Der Versuchsaufbau	73
31. Der Versuchsaufbau	74
a) Der Versuchsaufbau	74
b) Der Versuchsaufbau	75
32. Der Versuchsaufbau	76
a) Der Versuchsaufbau	76
b) Der Versuchsaufbau	77
33. Der Versuchsaufbau	78
a) Der Versuchsaufbau	78
b) Der Versuchsaufbau	79
34. Der Versuchsaufbau	80
a) Der Versuchsaufbau	80
b) Der Versuchsaufbau	81
35. Der Versuchsaufbau	82
a) Der Versuchsaufbau	82
b) Der Versuchsaufbau	83
36. Der Versuchsaufbau	84
a) Der Versuchsaufbau	84
b) Der Versuchsaufbau	85
37. Der Versuchsaufbau	86
a) Der Versuchsaufbau	86
b) Der Versuchsaufbau	87
38. Der Versuchsaufbau	88
a) Der Versuchsaufbau	88
b) Der Versuchsaufbau	89
39. Der Versuchsaufbau	90
a) Der Versuchsaufbau	90
b) Der Versuchsaufbau	91
40. Der Versuchsaufbau	92
a) Der Versuchsaufbau	92
b) Der Versuchsaufbau	93
41. Der Versuchsaufbau	94
a) Der Versuchsaufbau	94
b) Der Versuchsaufbau	95
42. Der Versuchsaufbau	96
a) Der Versuchsaufbau	96
b) Der Versuchsaufbau	97
43. Der Versuchsaufbau	98
a) Der Versuchsaufbau	98
b) Der Versuchsaufbau	99
44. Der Versuchsaufbau	100
a) Der Versuchsaufbau	100
b) Der Versuchsaufbau	101
45. Der Versuchsaufbau	102
a) Der Versuchsaufbau	102
b) Der Versuchsaufbau	103
46. Der Versuchsaufbau	104
a) Der Versuchsaufbau	104
b) Der Versuchsaufbau	105
47. Der Versuchsaufbau	106
a) Der Versuchsaufbau	106
b) Der Versuchsaufbau	107
48. Der Versuchsaufbau	108
a) Der Versuchsaufbau	108
b) Der Versuchsaufbau	109
49. Der Versuchsaufbau	110
a) Der Versuchsaufbau	110
b) Der Versuchsaufbau	111
50. Der Versuchsaufbau	112
a) Der Versuchsaufbau	112
b) Der Versuchsaufbau	113
51. Der Versuchsaufbau	114
a) Der Versuchsaufbau	114
b) Der Versuchsaufbau	115
52. Der Versuchsaufbau	116
a) Der Versuchsaufbau	116
b) Der Versuchsaufbau	117
53. Der Versuchsaufbau	118
a) Der Versuchsaufbau	118
b) Der Versuchsaufbau	119
54. Der Versuchsaufbau	120
a) Der Versuchsaufbau	120
b) Der Versuchsaufbau	121
55. Der Versuchsaufbau	122
a) Der Versuchsaufbau	122
b) Der Versuchsaufbau	123
56. Der Versuchsaufbau	124
a) Der Versuchsaufbau	124
b) Der Versuchsaufbau	125
57. Der Versuchsaufbau	126
a) Der Versuchsaufbau	126
b) Der Versuchsaufbau	127
58. Der Versuchsaufbau	128
a) Der Versuchsaufbau	128
b) Der Versuchsaufbau	129
59. Der Versuchsaufbau	130
a) Der Versuchsaufbau	130
b) Der Versuchsaufbau	131
60. Der Versuchsaufbau	132
a) Der Versuchsaufbau	132
b) Der Versuchsaufbau	133
61. Der Versuchsaufbau	134
a) Der Versuchsaufbau	134
b) Der Versuchsaufbau	135
62. Der Versuchsaufbau	136
a) Der Versuchsaufbau	136
b) Der Versuchsaufbau	137
63. Der Versuchsaufbau	138
a) Der Versuchsaufbau	138
b) Der Versuchsaufbau	139
64. Der Versuchsaufbau	140
a) Der Versuchsaufbau	140
b) Der Versuchsaufbau	141
65. Der Versuchsaufbau	142
a) Der Versuchsaufbau	142
b) Der Versuchsaufbau	143
66. Der Versuchsaufbau	144
a) Der Versuchsaufbau	144
b) Der Versuchsaufbau	145
67. Der Versuchsaufbau	146
a) Der Versuchsaufbau	146
b) Der Versuchsaufbau	147
68. Der Versuchsaufbau	148
a) Der Versuchsaufbau	148
b) Der Versuchsaufbau	149
69. Der Versuchsaufbau	150
a) Der Versuchsaufbau	150
b) Der Versuchsaufbau	151
70. Der Versuchsaufbau	152
a) Der Versuchsaufbau	152
b) Der Versuchsaufbau	153
71. Der Versuchsaufbau	154
a) Der Versuchsaufbau	154
b) Der Versuchsaufbau	155
72. Der Versuchsaufbau	156
a) Der Versuchsaufbau	156
b) Der Versuchsaufbau	157
73. Der Versuchsaufbau	158
a) Der Versuchsaufbau	158
b) Der Versuchsaufbau	159
74. Der Versuchsaufbau	160
a) Der Versuchsaufbau	160
b) Der Versuchsaufbau	161
75. Der Versuchsaufbau	162
a) Der Versuchsaufbau	162
b) Der Versuchsaufbau	163
76. Der Versuchsaufbau	164
a) Der Versuchsaufbau	164
b) Der Versuchsaufbau	165
77. Der Versuchsaufbau	166
a) Der Versuchsaufbau	166
b) Der Versuchsaufbau	167
78. Der Versuchsaufbau	168
a) Der Versuchsaufbau	168
b) Der Versuchsaufbau	169
79. Der Versuchsaufbau	170
a) Der Versuchsaufbau	170
b) Der Versuchsaufbau	171
80. Der Versuchsaufbau	172
a) Der Versuchsaufbau	172
b) Der Versuchsaufbau	173
81. Der Versuchsaufbau	174
a) Der Versuchsaufbau	174
b) Der Versuchsaufbau	175
82. Der Versuchsaufbau	176
a) Der Versuchsaufbau	176
b) Der Versuchsaufbau	177
83. Der Versuchsaufbau	178
a) Der Versuchsaufbau	178
b) Der Versuchsaufbau	179
84. Der Versuchsaufbau	180
a) Der Versuchsaufbau	180
b) Der Versuchsaufbau	181
85. Der Versuchsaufbau	182
a) Der Versuchsaufbau	182
b) Der Versuchsaufbau	183
86. Der Versuchsaufbau	184
a) Der Versuchsaufbau	184
b) Der Versuchsaufbau	185
87. Der Versuchsaufbau	186
a) Der Versuchsaufbau	186
b) Der Versuchsaufbau	187
88. Der Versuchsaufbau	188
a) Der Versuchsaufbau	188
b) Der Versuchsaufbau	189
89. Der Versuchsaufbau	190
a) Der Versuchsaufbau	190
b) Der Versuchsaufbau	191
90. Der Versuchsaufbau	192
a) Der Versuchsaufbau	192
b) Der Versuchsaufbau	193
91. Der Versuchsaufbau	194
a) Der Versuchsaufbau	194
b) Der Versuchsaufbau	195
92. Der Versuchsaufbau	196
a) Der Versuchsaufbau	196
b) Der Versuchsaufbau	197
93. Der Versuchsaufbau	198
a) Der Versuchsaufbau	198
b) Der Versuchsaufbau	199
94. Der Versuchsaufbau	200
a) Der Versuchsaufbau	200
b) Der Versuchsaufbau	201
95. Der Versuchsaufbau	202
a) Der Versuchsaufbau	202
b) Der Versuchsaufbau	203
96. Der Versuchsaufbau	204
a) Der Versuchsaufbau	204
b) Der Versuchsaufbau	205
97. Der Versuchsaufbau	206
a) Der Versuchsaufbau	206
b) Der Versuchsaufbau	207
98. Der Versuchsaufbau	208
a) Der Versuchsaufbau	208
b) Der Versuchsaufbau	209
99. Der Versuchsaufbau	210
a) Der Versuchsaufbau	210
b) Der Versuchsaufbau	211
100. Der Versuchsaufbau	212
a) Der Versuchsaufbau	212
b) Der Versuchsaufbau	213

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Experimentelles	4
1. Der Johann-Spektrograph	4
a) Die Apparatur	4
b) Registrierung der K-Spektren	6
c) Auswertung der K-Spektren	7
d) Fehlerbetrachtung	11
2. Der Konkavgitterspektrograph	11
a) Die Apparatur	11
b) Registrierung der L-Spektren	13
c) Auswertung der L-Spektren	15
d) Fehlerbetrachtung	16
3. Die Fensterfunktion der Spektrographen	16
a) Johann-Spektrograph	17
b) Konkavgitterspektrograph	21
c) Die Entzerrung der Emissionsbanden	22
4. Zusammenstellung der untersuchten Substanzen	24
III. Das Si $K\alpha$ -Dublett	26
1. Die Lage des Dubletts	26
a) Kristallines Silicium	27
b) Intermetallische Verbindungen	31
2. Die Form des Dubletts	34
IV. Zur Theorie der Emissionsbanden	35
1. Einelektronennäherung	35
2. Mehrelektroneneffekte	38
V. Das $K\beta$ - und das L-Emissionsspektrum von Silicium	42
1. Kristallines Silicium	42
a) Die Emissionsbanden	42
b) Die Satelliten der $L_{2,3}$ -Bande	50
2. Intermetallische Verbindungen der Zusammensetzung Me_3Si	54
a) Allgemeines	54
b) V_3Si	59

c) Cr_3Si und Mo_3Si	63
d) Mn_3Si und Fe_3Si	64
3. Er_3Si_5 und intermetallische Verbindungen vom Typus MeSi_2	65
a) Er_3Si_5 , YSi_2 und GdSi_2	65
b) TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2	70
c) Vergleichende Betrachtungen	73

Anhang

1. Die $L_1L_{2,3}$ -Linie von kristallinem Silicium	75
2. Die L_1L_3 -Linien der Elemente 11 Na bis 15 P	78

Zusammenfassung	81
-----------------	----

Literaturverzeichnis	84
----------------------	----

Übersicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die $K\alpha$ -Linien, die $K\beta$ - und die $L_{2,3}$ -Emissionsbanden des Siliciums in kristallinem Silicium und einer Reihe von intermetallischen Verbindungen untersucht. Für das kristalline Silicium wurden ferner der Plasmonsatellit und der hochenergetische Satellit der $L_{2,3}$ -Bande sowie erstmals die $L_1L_{2,3}$ -Linie aufgenommen.

Die Messung der K-Spektren erfolgte mit Hilfe eines Spektrographen vom Johann-Typ, die der L-Spektren mit Hilfe eines Konkavgitterspektrographen.

Die Si $K\alpha$ -Linien aller Silicium-Metall-Phasen sind, bezogen auf die $K\alpha$ -Linien des Elements, nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Die gemessenen Emissionsbanden des kristallinen Siliciums stimmen gut mit berechneten Intensitätsverteilungen überein. Der Einfluß von Mehrelektroneneffekten auf die Form der Banden wird diskutiert.

Die Emissionsbanden des Siliciums in V_3Si konnten anhand einer Energiebandberechnung interpretiert werden. Auch die Spektren weiterer Me_3Si -Verbindungen wurden in diesem Zusammenhang gedeutet.

Ferner wurden die Emissionsbanden des Siliciums in mehreren $MeSi_2$ -Verbindungen und in Er_3Si_5 unter Berücksichtigung des Kristallaufbaus und der Bindung der Siliciumatome diskutiert.

I. Einleitung

Für experimentelle Untersuchungen der Elektronenstruktur des Valenz- und Leitungsbandes von Festkörpern über einen Energiebereich von mehreren eV eignen sich die optischen Methoden (1) sowie die Photoelektronen- (1) und Röntgenspektroskopie (1,2). Zur theoretischen Untersuchung der Elektronenstruktur des Festkörpers wurde eine Reihe von Näherungsverfahren entwickelt, mit deren Hilfe das Energiebändersystem berechnet werden kann. Sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Arbeiten über das Energiebänderspektrum nehmen zur Zeit im Rahmen der Festkörperphysik einen breiten Raum ein.

In der Röntgenspektroskopie erhält man Information über die Struktur des Valenz- und Leitungsbandes aus den Emissionsbanden und Absorptionsspektren. Dabei geben die Emissionsbanden Aufschluß über die besetzten Zustände, die Absorptionsspektren über die unbesetzten. Durch die Messung des Emissions- und Absorptionsspektrums können Valenz- bzw. Leitungsband unabhängig voneinander analysiert werden. Diese Möglichkeit stellt einen besonderen Vorteil der röntgenspektroskopischen Methode dar.

Um bei röntgenspektroskopischen Untersuchungen von Verbindungen die gesamte Information bezüglich des Valenzbandes zu erhalten, müßte man die Emissionsbanden jedes Bindungspartners aufnehmen. Bei der Untersuchung der Spektren schwererer Elemente treten jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten auf, so daß röntgenspektroskopische Messungen bevorzugt an Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen durchgeführt werden. Die Emissionsbanden der leichten Elemente liegen in einem experimentell gut zugänglichen Energiebereich; außerdem können Einflüsse, die sich bei den Spektren von Elementen mit höheren Ordnungszahlen oftmals störend bemerkbar machen (Spin-Bahn-Aufspaltung und Energieunschärfe der inneren Niveaus), im allgemeinen hier vernachlässigt werden. Das Hauptinteresse gilt daher vor allem solchen Verbindungen,

bei denen zumindest eine Komponente ein leichteres Element ist. Beschränkt man sich auf ein Element der dritten Periode, etwa Silicium, so besteht das Röntgenemissionsspektrum, soweit es für die Aufklärung der Elektronenstruktur von Bedeutung ist, aus dem $K\alpha$ -Dublett und der $K\beta$ - und $L_{2,3}$ -Emissionsbande. Die sehr intensitätsschwachen Satelliten und die $L_1L_{2,3}$ -Linie können zunächst außer Betracht bleiben.

Will man aus den Emissionsbanden auf die Elektronenstruktur im besetzten Teil des Energiebändersystems schließen, so genügt es nicht, wie es häufig geschehen ist, entweder nur die K- oder die L-Bande zu untersuchen. Aufgrund der Auswahlregeln geben die K-Banden nur Aufschluß über Elektronen mit p-Symmetrie, während mit den $L_{2,3}$ -Banden Elektronen mit s- und d-Symmetrie erfaßt werden.

Erstaunlicherweise sind bisher relativ wenige Beispiele bekannt geworden, bei denen für eine Substanz gleichzeitig die K- und die L-Bande untersucht wurden. Bei Silicium kann man in diesem Zusammenhang im wesentlichen nur das Element, Quarz und Siliciumcarbid nennen (3,4).

Der Grund, warum bisher fast ausschließlich die K- oder die L-Bande des Siliciums gemessen wurde, dürfte darin liegen, daß K- und L-Bande mit verschiedenen Spektrographentypen aufgenommen werden müssen. Bei röntgenspektroskopischen Arbeiten im Gebiet der weichen Si K-Strahlung ($\lambda \approx 7 \text{ \AA}$) benützt man als dispergierendes Element Kristalle, im Gebiet der ultraweichen Si L-Strahlung ($\lambda \approx 135 \text{ \AA}$) Konkavgitter bei streifender Inzidenz.

Bei den folgenden Untersuchungen der Emissionsbanden des Siliciums in kristallinem Silicium und in den intermetallischen Verbindungen Er_3Si_5 , MeSi_2 (Me = Y, Gd, Ti, Nb und Mo) und Me_3Si (Me = V, Cr, Mo, Mn und Fe) wurde sowohl die K- als auch die L-Bande aufgenommen.

Für die Auswahl der Substanzen waren folgende Gesichtspunkte maßgebend: Silicium ist eines der wenigen Elemente, für das neben der Zustandsdichte auch die Matrixelemente

der Übergangswahrscheinlichkeit und die Intensitätsverteilung der K- und der L-Emissionsbande berechnet wurden (5,6). Dadurch ist es möglich, anhand eines Vergleichs der theoretischen und experimentellen Ergebnisse festzustellen, wie die Form der Emissionsbanden im Hinblick auf die Struktur des Valenzbandes zu interpretieren ist. Ferner kann dadurch der Einfluß von Mehrelektroneneffekten auf die Intensitätsverteilung einer Emissionsbande abgeschätzt werden. Da diese Probleme bei der Deutung jeder Emissionsbande auftreten, ist der Vergleich von berechneten und gemessenen Banden über das Silicium hinaus von allgemeinem Interesse.

Für V_3Si liegt eine Bandstrukturberechnung von MATTHEISS (7) vor, so daß die K- und die L-Bande des Siliciums in V_3Si und in einigen weiteren Me_3Si -Phasen im Zusammenhang mit den theoretischen Ergebnissen diskutiert und gedeutet werden können.

Die Messungen an den siliciumreichen intermetallischen Verbindungen, über die bisher kaum Bandberechnungen vorliegen, sollen dazu beitragen, die Elektronenstruktur dieser Verbindungen etwas besser zu verstehen.

Da man für die energetische Zuordnung der K- und L-Bande die energetische Lage der entsprechenden $K\alpha$ -Linien benötigt, wurden die Si $K\alpha$ -Linien ebenfalls gemessen. Außerdem läßt sich aus der Richtung der Energieschiebung von Si $K\alpha$ beim Übergang vom Element zu einer Verbindung das Ladungsvorzeichen der Siliciumatome in der jeweiligen Verbindung folgern.

Für das kristalline Silicium werden auch der hochenergetische und der Plasmonsatellit der L-Bande, die bisher nur in Form von strukturlosen Kurven vorliegen, eingehend untersucht.

Weiterhin wird über die erstmalige Beobachtung der $L_1L_{2,3}$ -Linie des kristallinen Siliciums berichtet. Im Hinblick auf die Bestimmung der energetischen Lage und der Breite des L_1 -Niveaus von Silicium kommt dieser Linie eine besondere Bedeutung zu.

II. Experimentelles

Die Si K-Emissionsspektren wurden mit dem von LÄUGER (8) konstruierten Johann-Spektrographen, die Si L-Emissionsspektren mit dem von WIECH (9) entwickelten Konkavgitterspektrographen aufgenommen. Im folgenden werden die beiden Apparaturen beschrieben und die Fensterkurven angegeben, außerdem wird auf die Aufnahmetechnik und die Auswertung der Spektren eingegangen.

1. Der Johann-Spektrograph

a) Die Apparatur

Den prinzipiellen Aufbau der Apparatur zeigt Abb.1. Die Röntgenröhre ist nicht, wie vielfach üblich, seitlich an das Spektrographengehäuse angeflanscht, sondern im Inneren des Gehäuses montiert. Spektrograph und Röhre werden durch zwei Öldiffusionspumpen evakuiert. Mit Hilfe einer Vakuumschleuse können die zu untersuchenden Substanzen in den Spektrographen eingebracht werden, ohne daß der Spektrographentank belüftet werden muß.

Die Spektren werden sekundär erregt; als Anodenmaterial dient Wolfram. Zwischen Kathode und Sekundärstrahler ist eine $0,5\mu\text{m}$ dicke Aluminiumfolie angebracht, die die Substanz auf dem Strahler vor positiven Ionen aus dem Restgas schützt. Anode, Kathode und Sekundärstrahler sind wassergekühlt.

Die Hochspannungsanlage liefert Spannungen zwischen 1,5 und 23 kV und Emissionsströme bis 900 mA. Röhrenstrom und -spannung sind stabilisiert.

Als Spektrometerkristall wurde ein $50 \times 25 \times 0,3 \text{ mm}^3$ großer Quarzkristall verwendet, der parallel zur

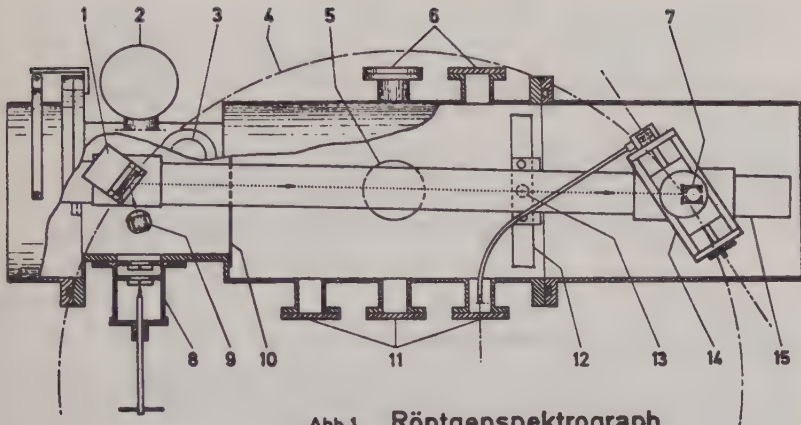


Abb.1 Röntgenspektrograph
Aufsicht schematisiert

1 Kristallhalter, 2 und 5 Pumpstutzen, 3 Schauglas, 4 "Fokalkreis", 6 Vakuumdurchführungen für Zählgas und elektrische Versorgungsleitungen, 7 Zählrohr, 8 Vakuumschleuse, 9 Sekundärstrahler, 10 Blendsystem, 11 Drehdurchführung, 14 Zählrohrschlitten, 12 und 13 Lagerungen der optischen Bank, 15 optische Bank (nach (8)).

(1070)-Ebene geschnitten war. Der Kristall war kreiszylindrisch gebogen, der Durchmesser des Fokalkreises betrug etwa 1035 mm. Die reflektierende Fläche des Kristalls hatte eine Breite von 30 mm und eine Höhe von 8 mm. Kristallhalter und Kristall wurden mittels eines transistorisierten Reglers auf einer konstanten Temperatur von $29,0 \pm 0,3$ °C gehalten. Änderungen der Gitterkonstanten des Kristalls und damit Verschiebungen einer Linie infolge Temperaturschwankungen ließen sich so ausschalten.

Die vom Kristall in erster Ordnung reflektierte Strahlung wurde mit einem Proportionalzählrohr registriert. Das Zählrohr konnte am Fokalkreis in tangentialer Richtung verschoben werden. Die Ebene des Zählrohrspalts verlief senkrecht zur einfallenden Strahlung. Der Zählrohrspalt war 10 mm hoch und $250 \mu\text{m}$ breit. Das Zählgas bestand aus

einem Gemisch von 90% Argon und 10% Methan.

Kristallhalter und Zählrohrschlitten sind auf einer optischen Bank montiert. Der Abstand Strahler - Kristall betrug etwa 70 mm, der Abstand Kristall - Zählrohr ungefähr 900 mm,

Durch Verschieben des Zählrohrschlittens entlang der optischen Bank konnte die Registrierebene an den "Scharfpunkt" der zu untersuchenden Spektrallinie gebracht werden.

b) Registrierung der K-Spektren

Die Substanzen wurden in pulverisierter Form auf leicht aufgerauhte Kupferplättchen gepreßt.

Die Substanzen erwiesen sich gegenüber Strahlungseinflüssen als äußerst stabil; selbst nach mehreren Stunden Meßzeit wurden keinerlei Anzeichen einer Zersetzung festgestellt. Da der größte Teil der Strahlung in einer Probentiefe von mehreren tausend Angström erregt wird, ist eine Verfälschung der Intensitätsverteilung eines Emissionsspektrums durch die nie völlig zu vermeidende Ablagerung von Fremdatomen auf der Probenoberfläche ebenfalls nicht zu befürchten.

Der Druck in der Röntgenröhre schwankte um $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, das Vakuum im Spektrographentank betrug $3 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die Röntgenröhre wurde bei einer Spannung von 10 kV betrieben, der Emissionsstrom variierte je nach untersuchter Verbindung zwischen 200 und 400 mA. Lediglich zur Vermessung der Referenzlinien wurde die Röhrenspannung auf 12 kV erhöht.

Die Arbeitsspannung des Zählrohrs betrug rund 1850 V. Der Druck des Zählgases im Zählrohr lag etwa 5 Torr über dem atmosphärischen Druck.

Die im Zählrohr erzeugten Impulse wurden über einen Vor- und Hauptverstärker an einen Einkanaldiskriminator weitergeleitet und anschließend wahlweise mit einem Rate-meter oder einer Zähleinheit registriert. Bei konti-

nuierlicher Abtastung eines Spektrums wurde die Anzeige des Ratemeters von einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet, bei punktwiser Registrierung notierte ein elektrischer Drucker die im Zähler aufsummierten Impulse.

Alle Spektren wurden bei kontinuierlichem Zählrohrvorschub aufgenommen. Lediglich zur Klärung von Struktureinheiten innerhalb eines Spektrums kam auch die punktwise Registrierung zur Anwendung. Die Zählrate variierte je nach untersuchter Verbindung zwischen $4 \cdot 10^4$ und $2 \cdot 10^5$ Imp./min bei den $K\alpha$ -Linien und zwischen $1 \cdot 10^3$ und $5 \cdot 10^3$ Imp./min bei den $K\beta$ -Emissionsbanden.

Die Registrierung eines $K\alpha$ -Dubletts dauerte ungefähr 30 Minuten, die einer $K\beta$ -Bande zwischen 1,5 und 2,5 Stunden. Jedes Spektrum wurde in der Regel 4 mal registriert. Nach jeweils zwei Messungen einer $K\beta$ -Bande wurde die Substanz erneuert.

Sowohl bei den Untersuchungen der $K\alpha$ -Linien als auch der $K\beta$ -Banden wurde die Registrierung der Referenzlinien im Laufe der Zeit öfters wiederholt. Diese mehrmalige Überprüfung von Form und energetischer Lage der Referenzlinien zeigte, daß während der Messungen der Si K-Spektren keine Änderung in den Fokussierungseigenschaften eingetreten war.

Die mittlere Dispersion betrug 4,35 XE/mm oder 1,06 eV/mm bei den Si $K\alpha$ -Linien und 5,0 XE/mm oder 1,33 eV/mm bei den Si $K\beta$ -Banden.

c) Auswertung der K-Spektren

$K\alpha$ -Dublett. Die energetische Aufspaltung des $L_{2,3}$ -Niveaus von Silicium ist nur unwesentlich größer als die natürliche Linienbreite der $K\alpha_1$ - bzw. $K\alpha_2$ -Linie. Dies hat zur Folge, daß man beim $K\alpha$ -Dublett keine getrennten Linien beobachtet, sondern entsprechend dem Intensitätsverhältnis $I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} = 2:1$ eine asymmetrische

Linie mit einer deutlich ausgeprägten Schulter im langwelligeren Teil des Spektrums. Bei der Auswertung des Dubletts wurden deshalb als charakteristische Größen die

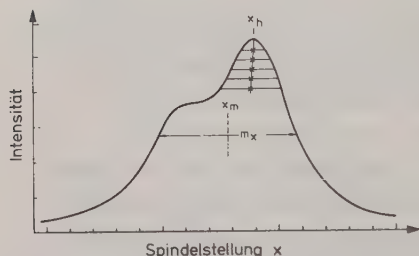


Abb.2. Schematische Darstellung des Si $K\alpha$ -Dubletts.

Lage des Hauptmaximums x_h , die Mitte x_m des Dubletts in halber Höhe der Maximalintensität und die Halbwertsbreite m_x bestimmt. In Abb.2 sind x_h , x_m und m_x eingezeichnet.

Zur Ermittlung von x_h wurde, wie in Abb.2 angedeutet, in der Nähe des Maximums die Linien-

mitte in verschiedenen Höhen festgelegt und diese Punkte durch eine Gerade verbunden. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Kurve liefert den Ort des Maximums x_h . Vor der Bestimmung von x_m und m_x wurde von jeder Meßkurve ein konstanter Untergrund abgezogen. Die Umrechnung von x_h , x_m und m_x in Wellenlängenwerte λ_h , λ_m und m erfolgte mit der von LÄUGER (8) angegebenen Interpolationsformel.

Als Referenzlinien dienten die Fe $KB_{1,3}$ - und die Co $K\alpha_1$ -Linie, beide in 4. Ordnung. Für die Wellenlängen dieser Linien entnimmt man dem Tabellenwerk von BEARDEN (10) die Werte

$$\begin{aligned} \lambda &= 1752,97 \pm 0,02 \text{ XE} && \text{für Fe } KB_{1,3} \\ \text{und} \quad \lambda &= 1785,259 \pm 0,009 \text{ XE} && \text{für Co } K\alpha_1. \end{aligned}$$

Die Korrektur für die anomale Dispersion von Quarz betrug bei den Si $K\alpha$ -Linien $\Delta\lambda = 0,17 \text{ XE}$ (11), bei den Referenzlinien war sie zu vernachlässigen. Die Umrechnung von Wellenlängen- in Energiewerte erfolgte nach der Beziehung $E \cdot \lambda = 12372,42 \text{ eV} \cdot \text{kXE}$ (10). Die für die Messungen der Si $K\alpha$ - und Si KB -Spektren verwendete (10 $\overline{1}0$)-Ebene des Quarzes hat bei 29 °C folgende Netzebenenabstände (11):

1. Ordnung	$d_1 = 4245,42 \text{ XE}$
2. Ordnung	$d_2 = 4246,24 \text{ XE}$
3. Ordnung	$d_3 = 4246,40 \text{ XE}$
4. Ordnung	$d_4 = 4246,45 \text{ XE}$

K β -Bande. Die einzelnen Schreiberkurven einer Substanz wurden von Hand geglättet, auf gleiche Maximalintensität normiert und rechnerisch gemittelt.

Bei der Darstellung der ausgewerteten Schreiberkurven wurde die Größe $I(E)/\nu^2$ als Funktion der Photonenenergie E aufgetragen, wobei $I(E)$ die Energie pro Zeit- und Energieintervall und ν die Frequenz der Strahlung bedeuten. $I(E)/\nu^2$ errechnet sich aus der bei der Spindelstellung x erhaltenen Zählrate N_x (Imp./min), indem man den jeweiligen Meßwert N_x mit dem dazugehörigen Wert einer monoton fallenden Funktion $a(E)$ multipliziert. Da $a(E)$ innerhalb eines Spektrums höchstens um 4% abnimmt, unterblieb diese Umrechnung. Zur Übertragung der gemessenen Kurve in ein Raster mit linearem Energiemaßstab wurde die von LÄUGER (8) abgeleitete Interpolationsformel benützt.

Als Referenzlinien für die Si K β -Aufnahmen wurden die Ni K α_1 -Linie mit $\lambda = 1654,475 \pm 0,008 \text{ XE}$ in 4. Ordnung (10) und die Cr K α_2 -Linie mit $\lambda = 2288,854 \pm 0,003 \text{ XE}$ in 3. Ordnung verwendet (10). Die Korrektur für die anomale Dispersion des Quarzkristalls betrug $\Delta\lambda = 0,25 \text{ XE}$ bei den K β -Banden, bei den Referenzlinien war sie zu vernachlässigen (11).

Im Gegensatz zu den Si K α -Linien, deren energetische Ausdehnung in der Größenordnung von 1 bis 2 eV liegt, erstrecken sich die hier untersuchten Si K β -Banden je nach Verbindung über einen Energiebereich von 10 bis 15 eV. Vor der Wiedergabe und Diskussion einer Bande ist deshalb zu prüfen, ob und inwieweit die Intensitätsverteilung durch solche apparative Einflüsse, die sich mit der Photonenenergie ändern, verzerrt wird. In

diesem Zusammenhang sind vor allem die Selbstabsorption, der Intensitätsfaktor und die anomale Absorption im Quarzkristall zu nennen.

Die durch die Absorption der Strahlung in der Anode (Selbstabsorption) bedingten Änderungen der Intensitätsverteilung einer Emissionsbande sind über nahezu die gesamte Breite der Bande so gering, daß sie noch innerhalb der Meßfehler liegen. Lediglich die Intensitätsabnahme am hochenergetischen Bandenende erfolgt etwas zu rasch, weil sich hier die Emissionsbande und die K-Absorptionskante aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens überlappen.

Die Untergrundstrahlung wird infolge Selbstabsorption auf der kurzwelligen Seite einer K-Bande stärker absorbiert als auf der langwelligen. Von jeder Schreiberkurve wurde für die Intensität der Untergrundstrahlung der Betrag abgezogen, der im kurzwelligen Teil der Bande gemessen wurde. In den dargestellten Emissionsbanden verläuft daher die Intensität des langwelligen Ausläufers stets oberhalb der Abszissenachse.

Die Lichtstärke des Johann-Spektrographen ist aufgrund der Reflexionseigenschaften des Kristalls und der Geometrie des Strahlenganges eine Funktion der Photonenenergie E . Die vom Zählrohr registrierte Intensität ist mit einem Korrekturglied, dem Intensitätsfaktor $\bar{W}(E)$, zu multiplizieren. Im Glanzwinkelbereich $\varphi > 45^\circ$ bleibt jedoch $\bar{W}(E)$ in erster Näherung konstant (8), so daß diese Korrektur hier entfällt.

Da die Messungen mit einem Quarzkristall durchgeführt wurden, ist ferner zu überlegen, ob nicht durch die anomale Absorption bei der Reflexion am Kristall die Intensitätsverteilung eines Spektrums verfälscht wird. Aufgrund der Tatsache, daß die Si K-Absorptionskante von Quarz bei 1845,5 eV (3) liegt und sich die Emissionsbanden nur bis maximal 1841 eV erstrecken, ist eine Beeinflussung der Intensitätsverteilung von Si K β infolge anomaler Absorption auszuschließen.

d) Fehlerbetrachtung

Die Umrechnung der Koordinate x des Zählrohrvorschubs in Wellenlängen- bzw. Energiewerte ist nicht mit beliebiger Genauigkeit möglich. Das liegt einmal am Näherungscharakter der Interpolationsformel, zum anderen am Meßfehler bei der Registrierung der Referenzlinien. Außerdem sind die zur Berechnung der Interpolationsformel benötigten Wellenlängenwerte der Referenzlinien nur innerhalb bestimmter Fehlergrenzen bekannt. Die Unsicherheit der Interpolationsformel beträgt $\pm 0,12 \text{ XE}$ ($\hat{=} \pm 0,03 \text{ eV}$) bei den $K\alpha$ -Linien und $\pm 0,11 \text{ XE}$ ($\hat{=} \pm 0,03 \text{ eV}$) bei den $K\beta$ -Banden.

Durch die Stabilisierung von Röhrenstrom und Röhrenspannung blieb die Strahlungsleistung der Röntgenröhre über einen Zeitraum von mehreren Stunden hinweg innerhalb einer Toleranzgrenze von $\pm 2\%$ konstant.

Die Zählverluste infolge der Totzeit der Zählelektronik von einigen μsec waren bei der Registrierung der $K\beta$ -Emissionsbanden kleiner als 3% , bei den Aufnahmen der $K\alpha$ -Linien kleiner als 1% . Die Abweichung der Schreiberanzeige von der Linearität lag unter 1% .

Der Druck des Zählgases im Zählrohr wurde so einreguliert, daß sich kleine Druckschwankungen nicht auf die Zählrate auswirken konnten.

2. Der Konkavgitterspektrograph

a) Die Apparatur

Abb.3 zeigt einen schematischen Überblick über die gesamte Apparatur. Im Spektrographengehäuse befinden sich im wesentlichen die Röntgenröhre und der röntgenoptische Aufbau. Zwei Öldiffusionspumpen evakuieren Spektrographentank und Röntgenröhre.

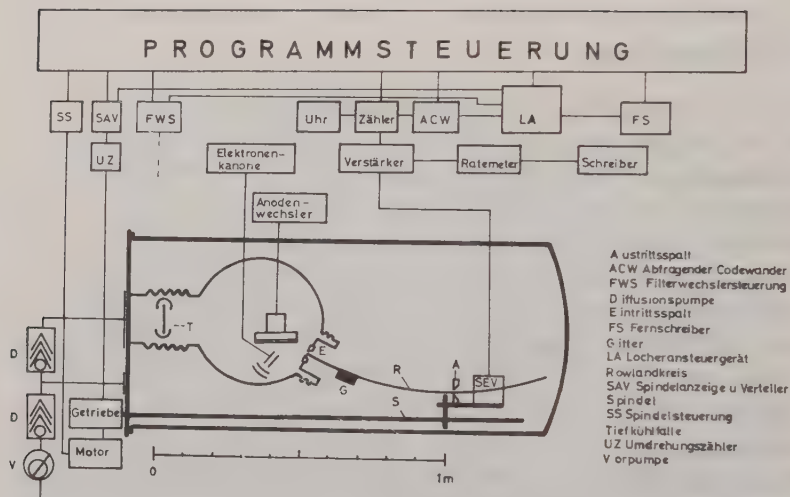


Abb.3. Schematische Darstellung des Konkavgitterspektrographen (nach (12)).

Die Spektren werden primär erregt, wobei der Elektronenstrahl mit einer Elektronenkanone vom Pierce-Typ erzeugt wird. Emissionsstrom und Röhrenspannung sind stabilisiert. Der Brennfleck auf der Anode war etwa $8 \times 3 \text{ mm}^2$ groß.

Das röntgenoptische System besteht aus Ein- und Austrittsspalt, Konkavgitter und Strahlungsdetektor, die in Rowlandanordnung auf einer Profilschiene montiert sind. Für die Untersuchungen der $\text{Si L}_{2,3}$ -Emissionsbanden wurde ein mit Aluminium bedampftes Gitter benutzt. Das Gitter ist als "blazed grating" ausgeführt, hat einen Radius von 1999,5 mm und 600 Striche/mm. Der Blazewinkel beträgt $1^\circ 31'$. Alle Spektren wurden bei einem Einfallswinkel von 85° aufgenommen.

Als Strahlungsempfänger dient ein offener Multiplier (Bendix M 306). Austrittsspalt und Multiplier sind auf einem Wagen montiert, der über einen Spindelantrieb am Rowlandkreis entlang geführt wird. Eine mechanische

Vorrichtung sorgt dafür, daß die Ebene des Austrittsspalts stets senkrecht zur Strahlung verläuft. Die Röntgenstrahlung trifft unter einem Winkel von ungefähr 18° auf die Photokathode. Der Eintrittsspalt war $30\text{ }\mu\text{m}$ breit, der Austrittsspalt $50\text{ }\mu\text{m}$.

Mit Hilfe einer Programmsteuerung (13) konnten die Meßergebnisse wahlweise mit einem Schreiber aufgezeichnet oder mit einem Fernschreiber ausgedruckt werden. Die dazugehörigen elektronischen Steuer- und Regeleinrichtungen sind ebenfalls in Abb.3 dargestellt.

b) Registrierung der L-Spektren

Die zu untersuchende Substanz wurde in Form eines Pulvers in die Kupferanode eingerieben.

Die $L_{2,3}$ -Emissionsbanden sowie die Satelliten wurden bei einer Röhrenspannung von 2,5 kV aufgenommen. Der Emissionsstrom variierte je nach untersuchter Verbindung zwischen 0,5 und 2,5 mA. Der Druck im Spektrographentank betrug einige 10^{-6} Torr, in der Röntgenröhre schwankte er um $3 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Die L-Banden wurden, analog den K-Spektren, meist bei kontinuierlichem Spindelvorschub aufgenommen. Die Aufzeichnung einer Schreiberkurve dauerte in der Regel 1 bis 1,5 Stunden. Von jedem Spektrum wurden im Mittel vier Schreiberkurven registriert, wobei nach jeweils zwei Aufnahmen die Substanz auf der Anode erneuert wurde. Die maximale Zählrate lag, falls nicht extra darauf hingewiesen wird, je nach Verbindung und Röhrenbelastung zwischen $3 \cdot 10^3$ und $1 \cdot 10^4$ Imp./min.

Auf die Sauberkeit der Probenoberfläche wurde besonders geachtet. Wegen der geringen Eindringtiefe der anregenden Elektronen und der starken Absorbierbarkeit der ultraweichen Röntgenstrahlung können schon geringe Ablagerungen von Fremdatomen auf der Anode die Intensitätsverteilung einer Emissionsbande in zweierlei Hinsicht

verfälschen. Die in der Probe erzeugte Röntgenstrahlung wird durch Absorption in der Kontaminationsschicht selektiv geschwächt. Außerdem überlagert sich die in dieser Schicht angeregte charakteristische Röntgenstrahlung unter Umständen dem zu messenden Spektrum.

Aufgrund der von HOFFMANN, WIECH und ZÖPF (14) gefundenen Ergebnisse über die Tiefenverteilung der durch Elektronenstoß angeregten charakteristischen Röntgenstrahlung läßt sich abschätzen, daß bei einer Elektronenenergie von 2,5 keV die mittlere Erzeugungstiefe der Si L-Strahlung höchstens 1500 Å beträgt. Eine 100 bis 200 Å dicke Kontaminationsschicht wirkt sich daher schon störend auf die Messung einer Emissionsbande aus. An Fremdstoffablagerungen auf der Probenoberfläche sind im wesentlichen Kohlenstoff- und Oxidschichten in Betracht zu ziehen. Zur Ausbildung solcher Schichten kommt es dabei sowohl während der Präparation der Proben an Luft als auch unter Vakuum im Verlauf der Messung.

Alle untersuchten Verbindungen sind bei Zimmertemperatur beständig (15,16), so daß bei diesen Präparaten höchstens mit einer 20 bis 30 Å dicken Oxidhaut zu rechnen ist. Oxidschichten dieser Dicke rufen jedoch keinerlei Veränderungen in der Intensitätsverteilung einer Emissionsbande hervor.

Die Dicke der röntgenspektroskopisch nachgewiesenen Kohlenstoffbedeckung konnte mit Hilfe der in (14) und (17) angegebenen Tiefenverteilung der C K-Strahlung ermittelt werden. Es zeigte sich, daß bei sorgfältiger Targetherstellung zu Beginn einer Aufnahme eine etwa 10 Å dicke Kohlenstoffschicht vorhanden ist, die im Verlauf der Messung auf eine Dicke von maximal 30 Å anwächst. Die dadurch hervorgerufenen Verzerrungen in der Form der Emissionsspektren liegen noch innerhalb der anderweitig bedingten Meßfehler.

c) Auswertung der L-Spektren

Die von Hand geglätteten Schreiberkurven einer Substanz wurden nach Subtraktion eines konstanten Untergrundes auf gleiche Höhe des Hauptmaximums normiert und gemittelt. Das Umzeichnen des Spektrums in ein Raster mit linearer Energieskala erfolgte anhand der Eichkurve. Als Ordinate wurde wie bei den K β -Banden die Größe $I(E)/v^2$ aufgetragen.

Die Eichkurve des Spektrographen wurde nach der von DANNHÄUSER und WIECH (18) beschriebenen Methode bestimmt. Als Referenzlinie wurde die Mo M ξ -Linie ($\lambda = 64,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (18)) verwendet. Zum Umrechnen von Wellenlängenwerten in Energiewerte wurde die Beziehung $E \cdot \lambda = 12398,1 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ (10) benutzt.

Zur Kontrolle der Eichkurve und zum Überprüfen der Justierung des Spektrographen wurden die Messungen der Mo M ξ -Linie sowie der nullten Ordnung im Verlauf der Untersuchungen mehrmals wiederholt. Es konnten jedoch keinerlei Veränderungen der Justierung festgestellt werden.

Im folgenden soll nun diskutiert werden, in welchem Ausmaß die Form der Si L $_{2,3}$ -Bande durch das Reflexionsvermögen R des Konkavgitters, die Quantenausbeute Q der Photokathode und die Selbstabsorption verfälscht wird.

Infolge der Wellenlängenabhängigkeit von Reflexionsvermögen und Quantenausbeute hängt die Intensitätsverteilung einer Emissionsbande von $R(\lambda) \cdot Q(\lambda)$ ab. Für den hier verwendeten Spektrographen liegen bisher noch keine experimentellen Daten über den Verlauf von $R(\lambda)$ und $Q(\lambda)$ vor. Es läßt sich jedoch abschätzen, daß das Produkt $R(\lambda) \cdot Q(\lambda)$ im Bereich der Si L-Strahlung weitgehend von der Wellenlänge unabhängig ist und daher mit einem merklichen Einfluß von Reflexionsvermögen und Quantenausbeute auf die Form einer Bande nicht gerechnet werden muß. Die im Rahmen dieser Arbeit registrierte

L-Bande von kristallinem Silicium stimmt nämlich mit den Messungen von CRISP und WILLIAMS (19) sowie von AITA und SAGAWA (20) gut überein, obwohl die Bande jeweils unter verschiedenen Versuchsbedingungen, d.h. mit verschiedenen Gittern und Strahlungsempfängern aufgenommen wurde.

Für den Einfluß der Selbstabsorption auf die Intensitätsverteilung gilt im wesentlichen das, was schon bei der Auswertung der K β -Bande gesagt wurde.

d) Fehlerbetrachtung

Da die Bestimmung der Eichkurve mit einer Unsicherheit von $\pm 0,05$ bis $\pm 0,10$ Å behaftet ist, muß bei der Umrechnung der auf den Schreiberkurven eingetragenen Skalenteilen in Wellenlängenwerte ebenfalls mit diesem Fehler, entsprechend $\pm 0,05$ eV im Energiebereich der Si L-Bande, gerechnet werden.

Für die auf einen festen Wert eingestellte Strahlungsintensität ergeben sich nach einer Meßzeit von ein bis zwei Stunden Abweichungen von $\pm 2\%$.

Die durch die elektronischen Zählgeräte verursachten Fehler bei der Intensitätsmessung - z.B. Abweichung der Ratemeteranzeige von der Linearität sowie Zählverluste infolge Totzeit der Apparatur - belaufen sich auf maximal $\pm 2\%$.

3. Die Fensterfunktion der Spektrographen

Die Fensterfunktion bzw. Fensterkurve ist definiert als diejenige spektrale Intensitätsverteilung, die man für eine streng monochromatische Linie messen würde. Da zwei monochromatische Linien bei der Vermessung mit einem Spektrographen dann noch als getrennt angesehen werden, wenn die Tiefe der Einsattelung zwischen den beiden Linienmaxima 20% der Maximalintensität beträgt,

kann man bei bekannter Fensterfunktion auch einen Wert für die Auflösung $d\lambda$ angeben. Läßt sich die Form der Fensterkurve z.B. durch eine Gaußfunktion beschreiben, so besteht zwischen $d\lambda$ und der Halbwertsbreite $\Delta\lambda_F$ der Fensterkurve F die Beziehung

$$d\lambda \approx 1,15 \cdot \Delta\lambda_F . \quad (1)$$

Der Zusammenhang zwischen gemessener Kurve $I(\lambda)$ und wahrer Intensitätsverteilung $W(\lambda)$ wird durch das Faltungsintegral

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(\lambda') \cdot F(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (2)$$

beschrieben, bzw. in abgekürzter Schreibweise durch

$$I = W * F . \quad (3)$$

a) Johann-Spektrograph

Da es im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen keine hinreichend schmalen Spektrallinien gibt, kann die Fensterkurve des Johann-Spektrographen nicht unmittelbar experimentell ermittelt werden. Man behilft sich deshalb häufig damit, daß man die mit einem Johann-Spektrographen gemessene Halbwertsbreite einer Linie mit der Halbwertsbreite vergleicht, die man aus Messungen mit dem Doppelkristallspektrometer erhält.

Eine vereinfachte Theorie der Fensterfunktion wurde von LÄUGER (8) entwickelt, der für F den Ansatz

$$F = c \cdot (H * G * S * R) \quad (4)$$

macht. Die Funktion H beschreibt dabei den Einfluß der endlichen Höhe des reflektierenden Kristalls und des Zählrohrspalts auf das Auflösungsvermögen, G berücksichtigt Abweichungen von der idealen Kristallbiegung, S die Breite des Zählrohrspalts, R ist im wesentlichen die Reflexionsfunktion der betreffenden Netzebene, c ist ein Normierungsfaktor.

Die Berechnung des Faltungsintegrals in Gleichung (4) wurde von LÄUGER nicht durchgeführt. In der Arbeit

werden im wesentlichen Beziehungen abgeleitet, mit deren Hilfe man für die Halbwertsbreiten $\delta\lambda_i$ der einzelnen Funktionen H, G, S und R obere Grenzen angeben kann.

Die nach dieser Theorie für den hier verwendeten Spektrographen berechneten Werte $\delta\lambda_i$ sind für den Wellenlängenbereich der Si K α - und Si K β -Strahlung in Tab.1 zusammengefaßt. Die in der Tabelle ebenfalls angegebene Halbwertsbreite $\Delta\lambda_F^*$ der Fensterkurve erhält man, wenn man für ihre Berechnung aus den Einzelbreiten $\delta\lambda_i$ ein quadratisches Additionsgesetz zugrunde legt.

In die Berechnung von $\delta\lambda_R$ geht die Halbwertsbreite r der "rocking curve" des verwendeten Quarzkristalls ein. Für r wurde der aus den Messungen von BROGREN (21) sich ergebende Wert eingesetzt.

Im folgenden soll die Frage untersucht werden, ob die Form der Fensterkurve mehr einer Gauß- oder einer Lorentzverteilung ähnelt und inwieweit die berechnete Halbwertsbreite $\Delta\lambda_F^*$ (Tab.1) mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Tabelle 1

Die berechneten Halbwertsbreiten $\delta\lambda_i$ und $\Delta\lambda_F^*$ der Funktionen S, H, G, R bzw. F für die Wellenlängenbereiche von Si K α und Si K β (in XE)

		Si K α	Si K β
Spaltbreite:	$\delta\lambda_S$	1,35	1,6
Kristall- und Spalthöhe:	$\delta\lambda_H$	0,4	0,4
Kristallbiegung:	$\delta\lambda_G$	0,3	0,35
Reflexionsbreite:	$\delta\lambda_R$	0,35	0,3
Fensterkurve:	$\Delta\lambda_F^*$	1,50	1,70

Aus dem Experiment ergibt sich für die Halbwertsbreite der $K\alpha_1$ -Linie von kristallinem Silicium ein Wert von $\Delta\lambda_I \approx 2,75$ XE (vgl. Abschnitt III.1). Die natürliche Linienbreite beträgt $\Delta\lambda_W \approx 2,0$ XE (22), für die natürliche Linienform W wird allgemein eine Lorentzverteilung vorausgesetzt. Die Annahme einer Lorentzverteilung für die Fensterfunktion führt zu einem Widerspruch, da sich dann für $\Delta\lambda_F$ der Wert 0,75 XE ergibt, der nur verständlich wäre, wenn der Zählrohrspalt statt 250 μm höchstens 100 μm breit gewesen wäre. Wird dagegen für die Form der Fensterkurve eine Gaußverteilung angenommen, so erhält man für $\Delta\lambda_F$ den Wert 1,45 XE, der mit den Versuchsbedingungen - z.B. Breite des Zählrohrspalts - in Einklang steht. Dieser Wert stimmt mit dem berechneten Wert $\Delta\lambda_F^* = 1,50$ XE (Tab.1) gut überein. Zur Bestimmung von $\Delta\lambda_F$ wurde die von DANNHÄUSER und WIECH (23) abgeleitete Beziehung

$$\Delta\lambda_F^2 = \Delta\lambda_I^2 - \Delta\lambda_I \cdot \Delta\lambda_W \quad (5)$$

benützt.

Zur Klärung der Frage, in welchem Ausmaß die Intensitätsverteilung von Si $K\alpha$ durch die Fensterfunktion verzerrt wird, ist in Abb.4 die wahre Intensitätsverteilung des $K\alpha$ -Dubletts von kristallinem Silicium der gemessenen gegenübergestellt. Die gestrichelt gezeichneten

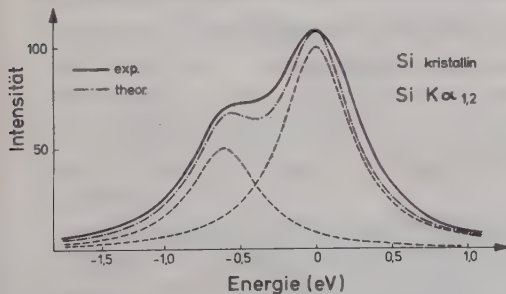


Abb.4. Wahre und gemessene Intensitätsverteilung des $K\alpha$ -Dubletts von kristallinem Silicium.

Kurven geben die natürliche Linienform von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ an. Die Dublettaufspaltung beträgt dabei 0,61 eV (10), die Halbwertsbreite jeweils 0,5 eV (22). Für das Intensitätsverhältnis von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ im Linienmaximum wird der Wert 2:1 vorausgesetzt. Die

strichpunktiert gezeichnete Kurve erhält man durch Addition der beiden Einzellinien; sie stellt somit die wahre Intensitätsverteilung des $K\alpha$ -Dubletts dar. Die ausgezogene Linie zeigt den Kurvenverlauf des gemessenen Dubletts. Wahre und gemessene Kurve wurden im Maximum ihrer Intensitätsverteilung einander angepaßt.

Wie man aus Abb.4 ersieht, stimmt die gemessene Intensitätsverteilung von Si $K\alpha$ recht gut mit der wahren überein. Die durch die Fensterkurve bedingten Verzerrungen in der Form eines $K\alpha$ -Spektrums sind also relativ klein.

Für die Ermittlung der Fensterkurve im Bereich von Si KB wurde die Cr $K\alpha_2$ -Linie in 3. Ordnung aufgenommen. Aus der Messung ergibt sich für die Halbwertsbreite der Linie in 1. Ordnung der Wert $\Delta\lambda_I = 1,27$ XE. Die natürliche Linienbreite wurde von BROGREN (24) zu $\Delta\lambda_W = 1,05$ XE angegeben. Aus dem gleichen Grund wie im Falle der Si $K\alpha$ -Strahlung kann auch hier eine Lorentzverteilung für die Form der Fensterkurve F ausgeschlossen werden. Zieht man zur Beschreibung von F eine Gaußverteilung heran, so erhält man einen Wert von $\Delta\lambda_F = 1,60$ XE, der mit den Spektrographendaten konsistent ist und mit

Tabelle 2

Halbwertsbreite der Fensterkurve und Auflösung des
Johann-Spektrographen

		Si $K\alpha$	Si KB
Halbwertsbreite:	$\Delta\lambda_F$ (XE)	1,45	1,60
	ΔE_F (eV)	0,35	0,45
Auflösung:	$d\lambda$ (XE)	1,65	1,85
	dE (eV)	0,40	0,50

dem berechneten Wert $\Delta\lambda_F^* = 1,70$ XE in Tab.1 nahezu übereinstimmt.

Da Cr $K\alpha_2$ in 3. Ordnung aufgenommen wurde, ist die Reflexionsbreite des Quarzkristalls vernachlässigbar klein, und man müßte eigentlich $\Delta\lambda_F$ mit einem berechneten Wert $\tilde{\Delta\lambda}_F$ vergleichen, der sich nur aus den Breiten $\delta\lambda_S$, $\delta\lambda_H$ und $\delta\lambda_G$ zusammensetzt. Die so ermittelte Breite $\tilde{\Delta\lambda}_F$ unterscheidet sich jedoch von der in Tab.1 angegebenen Breite $\Delta\lambda_F^*$ um weniger als 5%.

In Tab.2 sind die experimentell ermittelte Halbwertsbreite der Fensterfunktion sowie die Auflösung des Johann-Spektrographen zusammengestellt.

b) Konkavgitterspektrograph

Das Auflösungsvermögen und die Fensterfunktion des Konkavgitterspektrographen wurden von DANNHÄUSER und WIECH (23) experimentell bestimmt. Da zwischen dem Ende dieser Messungen und dem Beginn der eigenen Untersuchungen ein Zeitraum von über einem Jahr lag, könnten in der Zwischenzeit kleinere Dejustierungen am Spektrographen eingetreten sein. Eine Verschlechterung des Auflösungsvermögens wäre dann die Folge. Zur Klärung dieser Fragen wurden vor den Messungen der Si $L_{2,3}$ -Emissionsbanden die ersten vier Ordnungen der Mo $M\beta$ -Linie aufgenommen. Es zeigte sich, daß die von DANNHÄUSER und WIECH für die Intensitätsverteilung dieser Linien erhaltenen Ergebnisse innerhalb $\pm 2\%$ reproduzierbar waren. Eine Dejustierung des Spektrographen ist demnach auszuschließen; die Fensterfunktion hat sich nicht geändert.

Nach DANNHÄUSER und WIECH ist unter den in Abschnitt II.2 genannten Versuchsbedingungen die Halbwertsbreite $\Delta\lambda_F$ der Fensterkurve eine Apparatekonstante; die Form der Fensterkurve kann gut durch eine Gaußfunktion beschrieben werden.

Unter Verwendung von Formel (5) erhält man aus der gemessenen und aus der von DANNHÄUSER und WIECH angegebenen wahren Halbwertsbreite der Mo $M\bar{P}$ -Linie für die Halbwertsbreite $\Delta\lambda_F$ der Fensterfunktion den Wert 0,48 Å, entsprechend $\Delta E_F = 0,35$ eV im Bereich der Si L-Bande. Die Auflösung $d\lambda$ errechnet sich aus Beziehung (1) zu 0,55 Å, entsprechend 0,40 eV im Energiebereich von Si $L_{2,3}$.

c) Die Entzerrung der Emissionsbanden

Bei der Registrierung von Emissionsbanden wird das Auflösungsvermögen nicht nur durch die Fensterkurve F des Spektrographen, sondern auch durch die Energieschärfe T des an dem Röntgenübergang beteiligten inneren Niveaus begrenzt. Zur Abschätzung dieser beiden Einflüsse werden die Funktionen F und T durch die Faltungsoption $\tilde{F} = F * T$ zu einer Funktion, der modifizierten Fensterfunktion $\tilde{F}$ zusammengefaßt.

Der Einfachheit halber werde neben F auch für T eine Gaußverteilung angenommen, so daß $\tilde{F}$ ebenfalls einer Gaußverteilung entspricht. Die Halbwertsbreite von $\tilde{F}$ errechnet sich aus den entsprechenden Werten von F und T nach einem quadratischen Additionsgesetz. Der Fehler, der durch die Verwendung einer Gaußverteilung anstelle einer Lorentzform für die Funktion T gemacht wird, kann bei dem vorliegenden Problem vernachlässigt werden.

Mit der von BRACEWELL (25) angegebenen Sehnenmethode läßt sich der Einfluß von $\tilde{F}$ auf die Form einer gemessenen Emissionsbande relativ leicht abschätzen. Anhand von Abb.5 soll dieses Verfahren kurz erläutert werden.

Die ausgezogene Kurve stellt die gemessene Intensitätsverteilung $I(E)$ eines Spektrums als Funktion der Photonenenergie E dar. Den unverzerrten Wert $W_0 = W(E_0)$, der dem Maximum $I_0 = I(E_0)$ entspricht, kann man näherungsweise folgendermaßen ermitteln. Die Punkte $I_1 = I(E_0 - a)$ und $I_2 = I(E_0 + a)$ werden durch eine Gerade

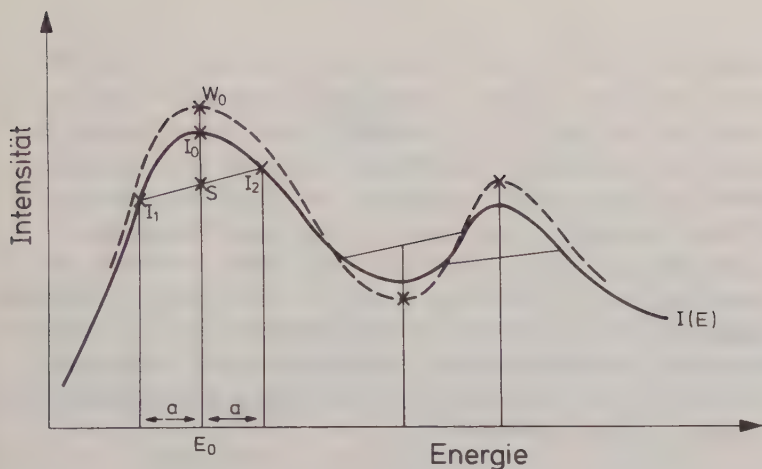


Abb.5. Entzerrung einer gemessenen Emissionsbande nach der Sehnenmethode.

miteinander verbunden. Das an der Stelle E_0 errichtete Lot schneidet die Sehne $\overline{I_1 I_2}$ im Punkt S. Für W_0 gilt dann in erster Näherung

$$W_0 \approx I_0 + \frac{1}{2} \cdot \overline{S I_0} \quad (6)$$

Der Parameter a ergibt sich nach BRACEWELL aus der Halbwertsbreite ΔE_F der vorhin beschriebenen Fensterfunktion $\tilde{F}$ ungefähr zu

$$a \approx 0,6 \cdot \Delta E_F \quad (7)$$

Im Bereich des Minimums der in Abb.5 dargestellten Kurve $I(E)$ erfolgt die Entzerrung entsprechend dem eben geschilderten Verfahren, nur ist jetzt das Pluszeichen in Formel (6) durch ein Minuszeichen zu ersetzen. Durch die Ermittlung mehrerer Punkte W_i läßt sich schließlich näherungsweise die wahre Intensitätsverteilung $W(E)$ (gestrichelt gezeichnete Kurve) konstruieren.

Die Energieunschärfe des Si K-Niveaus beträgt ungefähr 0,4 bis 0,5 eV, die des Si L_2 - bzw. Si L_3 -Niveaus 0,05 bis 0,1 eV (22,26). Zusammen mit den bereits angegebenen Halbwertsbreiten ΔE_F des Johann- und des Konkavgitterspektrographen ergeben sich damit die für die Entzerrung der Si $K\beta$ - und Si $L_{2,3}$ -Emissionsbanden benötigten

Parameter a_K und a_L nach Beziehung (7) zu $a_K = 0,4$ eV und $a_L = 0,2$ eV. Unter Verwendung dieser Werte wurden einige Si K β - und Si L $_{2,3}$ -Banden, deren Struktureinheiten als repräsentativ für alle übrigen untersuchten Banden gelten können, ausgewählt und nach der Sehnenmethode entzerzt.

Es zeigte sich, daß die für eine Emissionsbande charakteristischen Strukturen durch die modifizierte Fensterfunktion $\tilde{F}$ nur unwesentlich verändert werden. Die hier gemessenen Röntgenspektren entsprechen also weitgehend den Kurven, die man erhalten würde, wenn das Auflösungsvermögen nicht begrenzt wäre.

4. Zusammenstellung der untersuchten Substanzen

Tab.3 enthält eine Übersicht aller untersuchten Substanzen⁺⁾ , wobei auch einige kristallographische Eigenschaften dieser Substanzen (Strukturtyp nach Strukturbericht (27), Kristallsystem sowie Raumgruppensymbol nach Hermann-Mauguin) angegeben sind.

Strukturuntersuchungen nach Debye-Scherrer und Bragg-Brentano zeigten, daß mit Ausnahme von Mo $_3$ Si alle Substanzen homogene einphasige Verbindungen waren (28,29). Bei Mo $_3$ Si kann das Vorhandensein einer zweiten Phase (Mo $_5$ Si $_3$) nicht völlig ausgeschlossen werden. Der Anteil der zweiten Phase in der untersuchten Probe liegt aber auf jeden Fall unter 10% (29).

⁺⁾ Herr Dr.M.H. van Maaren, Philips Research Laboratories, Eindhoven, war bei der Beschaffung der Substanz Mn $_3$ Si sehr behilflich.

Alle übrigen intermetallischen Verbindungen wurden in dankenswerter Weise von Herrn Prof. Dr. A. Raman, Louisiana State University, Baton Rouge (USA), hergestellt.

Tabelle 3

Zusammenstellung der untersuchten Substanzen

Substanz	Strukturtyp	Kristallsystem	Raumgruppensymbol
Si(krist.)	Diamant-Typ	kubisch	Fd3m
V ₃ Si	β-W-Typ	kubisch	Pm3n
Cr ₃ Si	β-W-Typ	kubisch	Pm3n
Mo ₃ Si	β-W-Typ	kubisch	Pm3n
Mn ₃ Si	Fe ₃ Si-Typ	kubisch	Fm3m
Fe ₃ Si	Fe ₃ Si-Typ	kubisch	Fm3m
Er ₃ Si ₅	AlB ₂ -Typ	hexagonal	P6/mmm
NbSi ₂	CrSi ₂ -Typ	hexagonal	P6 ₂ 22
TiSi ₂	TiSi ₂ -Typ	orthorhomb.	Fddd
GdSi ₂	α-GdSi ₂ -Typ	orthorhomb.	Imma
YSi ₂	α-GdSi ₂ -Typ	orthorhomb.	Imma
YSi ₂	α-ThSi ₂ -Typ	tetragonal	I4 ₁ /amd
MoSi ₂	MoSi ₂ -Typ	tetragonal	I4/mmm

III. Das Si $K\alpha$ -Dublett

1. Die Lage des Dubletts

In Tab.4 sind die Ergebnisse über die Lage des $K\alpha$ -Dubletts von Silicium in den untersuchten Substanzen zusammengestellt. Die Wellenlängenwerte λ_h und λ_m , die in Abb.6 auch graphisch dargestellt sind, beziehen sich dabei auf das Hauptmaximum bzw. auf die Mitte des Dubletts in halber Höhe der Maximalintensität.

Die Abweichungen der Einzelmessungen von den jeweiligen Werten λ_h und λ_m ergeben sich zu $\pm 0,05$ XE bzw. $\pm 0,03$ XE. Die Wellenlängenfehler bei der Absolutmessung von λ_h und λ_m betragen $\pm 0,15$ XE bzw. $\pm 0,14$ XE bei Silicium und $\pm 0,18$ XE bzw. $\pm 0,16$ XE bei den Siliciumverbindungen. Die Ungenauigkeit der Wellenlängenwerte der Referenzlinien geht in die Absolutfehler mit $\pm 0,05$ XE ein.

Die in Tab.4 aufgeführten Werte $\Delta\lambda_h$ und ΔE_h geben die Wellenlängen- bzw. Energieverschiebung des $K\alpha$ -Dubletts einer Verbindung, bezogen auf das Dublett des Elements, an. Wie später noch gezeigt wird, unterscheiden sich diese Werte von den entsprechenden Werten für die Verschiebung der $K\alpha_1$ -Linie höchstens um $\pm 0,05$ XE bzw. $\pm 0,01$ eV.

Bevor auf die Lage von Si $K\alpha$ in den verschiedenen Verbindungen näher eingegangen wird, sei noch erwähnt, daß sich aufgrund umfangreicher Untersuchungen (3,30,31,32) bei den Elementen der dritten Periode Aluminium, Silicium, Phosphor und Schwefel eine qualitativ gültige Verschiebungsregel angeben läßt, nach der das $K\alpha$ -Dublett nach umso kürzeren Wellenlängen verschoben ist, je positiver die Ladung der emittierenden Atome in den betreffenden Verbindungen ist.

Tabelle 4

Wellenlängen λ_n und λ_m sowie Breite m des Si $K\alpha$ -Dubletts in den untersuchten Substanzen; Verschiebungen $\Delta\lambda_n$ und ΔE_n von Si $K\alpha$ gegenüber dem $K\alpha$ -Dublett von kristallinem Silicium.

Verbindung	Wellenlänge		Breite m (XE)	Verschiebung	
	λ_n (XE)	λ_m (XE)		$\Delta\lambda_n$ (XE)	ΔE_n (eV)
Si (kristallin)	7110,95	7111,77	4,50	—	—
Er ₃ Si ₅	7110,87	7111,65	4,52	-0,08	0,02
YSi ₂ (ThSi ₂ -Typ)	7110,81	7111,62	4,49	-0,14	0,03 ₅
YSi ₂ (GdSi ₂ -Typ)	7110,82	7111,63	4,45	-0,13	0,03
GdSi ₂	7110,76	7111,56	4,46	-0,19	0,04 ₅
TiSi ₂	7110,55	7111,36	4,44	-0,40	0,10
NbSi ₂	7110,35	7111,19	4,43	-0,60	0,14 ₅
MoSi ₂	7110,32	7111,09	4,43	-0,63	0,15 ₅
Cr ₃ Si	7110,53	7111,32	4,51	-0,42	0,10 ₅
V ₃ Si	7110,48	7111,27	4,53	-0,47	0,11 ₅
Mn ₃ Si	7110,34	7111,07	4,75	-0,61	0,15
Mo ₃ Si	7110,15	7110,96	4,64	-0,80	0,19 ₅
Fe ₃ Si	7110,15	7110,92	4,58	-0,80	0,19 ₅

a) Kristallines Silicium

Wie schon erwähnt, können die $K\alpha_1$ - und die $K\alpha_2$ -Linie des Siliciums nicht aufgelöst werden. Zur Bestimmung der Wellenlängen von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ wurde daher das Dublett in seine beiden Komponenten zerlegt. Dadurch sollte außerdem geklärt werden, inwieweit das Hauptmaximum des $K\alpha$ -Dubletts mit dem Maximum der $K\alpha_1$ -Linie zusammenfällt.

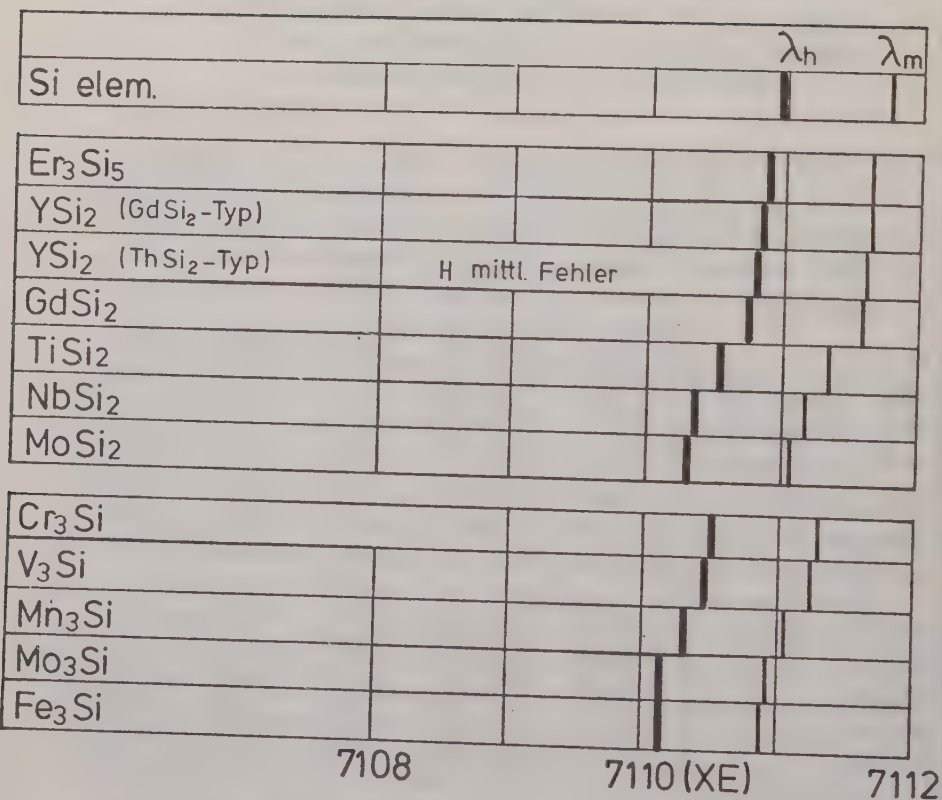


Abb.6. Die Lage des $K\alpha$ -Dubletts von Silicium in den untersuchten Substanzen.

Bei der hier angewandten graphischen Trennungsmethode wird nur vorausgesetzt, daß die Zerlegung in zwei symmetrische Linien erfolgt. Eine eingehende Beschreibung des Iterationsverfahrens findet man bei LÄUGER (30).

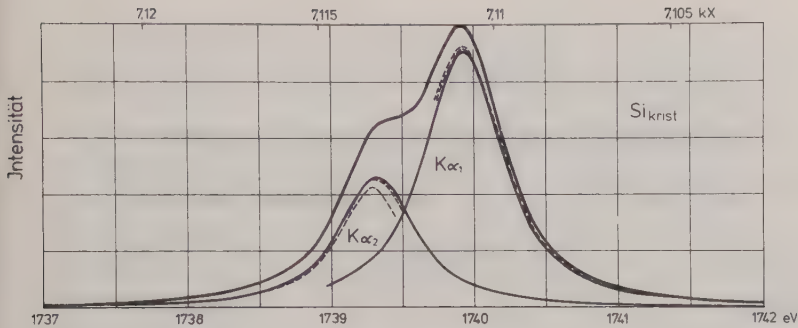


Abb.7. Zerlegung des $K\alpha$ -Dubletts von kristallinem Silicium in seine Komponenten.

In Abb.7 ist das Ergebnis dieser Zerlegung zu sehen. Die dick ausgezogene Linie stellt das gemessene $K\alpha$ -Dublett dar. Die gestrichelt gezeichneten Linien zeigen die verschiedenen Näherungsschritte und die Konvergenz des Iterationsverfahrens. Die beiden dünner ausgezogenen symmetrischen Kurven veranschaulichen das in die beiden Komponenten zerlegte Dublett.

Die Halbwertsbreiten der beiden Komponenten ergeben sich zu $m_1 = 2,74 \pm 0,11$ XE (entsprechend $0,67 \pm 0,03$ eV) und $m_2 = 2,66 \pm 0,15$ XE (entsprechend $0,65 \pm 0,04$ eV); sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein.

Für die $K\alpha_1$ - und die $K\alpha_2$ -Linie des kristallinen Siliciums erhält man damit die folgenden Wellenlängen- bzw. Energiewerte:

$$\begin{aligned} K\alpha_1: \lambda_1 &= 7110,87 \pm 0,18 \text{ XE}; & E_1 &= 1739,93 \pm 0,05 \text{ eV}; \\ K\alpha_2: \lambda_2 &= 7113,39 \pm 0,21 \text{ XE}; & E_2 &= 1739,32 \pm 0,05 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Aus der Zerlegung geht hervor, daß das Maximum der $K\alpha_1$ -Linie mit dem Hauptmaximum des $K\alpha$ -Dubletts

Tabelle 5

Wellenlängen der $K\alpha$ -Linien des Siliciums

Autor	Wellenlänge (XE)	
	Si $K\alpha_1$	Si $K\alpha_2$
KRÄMER (3)	7111,16	7113,77
FLEMBERG (33)	7110,92 $\pm$ 0,3	7113,36 $\pm$ 0,3
JOHNSON (34)	7110,94 $\pm$ 0,17	7113,58 $\pm$ 0,17
BEARDEN (10)	7110,66 $\pm$ 0,09	7113,14 $\pm$ 0,09
eigene Messung	7110,87 $\pm$ 0,18	7113,39 $\pm$ 0,21

($\lambda_h = 7110,95$ XE) nahezu zusammenfällt. Die Differenz ($\lambda_h - \lambda_1$) beträgt nur 0,08 XE, entsprechend ($E_h - E_1$) = -0,02 eV.

Da das $K\alpha$ -Dublett des Siliciums in den untersuchten Verbindungen in Bezug auf die Form von dem in Abb.7 dargestellten Dublett nur geringfügig abweicht, ist auch bei den Verbindungen der Unterschied zwischen λ_h und λ_1 nach Größe und Richtung annähernd so wie beim kristallinen Silicium. Dies bedeutet aber, daß die in Tab.4 aufgeführten Werte $\Delta\lambda_h$ und ΔE_h , die die Verschiebung des $K\alpha$ -Dubletts beim Übergang vom Element zu einer Verbindung angeben, sich von den entsprechenden Werten für die $K\alpha_1$ -Linie maximal um den schon erwähnten Betrag von $\pm 0,05$ XE bzw. $\pm 0,01$ eV unterscheiden.

Die Wellenlängen der $K\alpha_1$ - und der $K\alpha_2$ -Linie des kristallinen Siliciums wurden in neuerer Zeit von KRÄMER (3) bestimmt; ältere Messungen stammen von FLEMBERG (33) und von JOHNSON (34). BEARDEN (10) gibt

in dem Tabellenwerk "X-Ray Wavelengths" für die Wellenlängen gewogene Mittelwerte aus den Ergebnissen mehrerer Autoren an. In Tab.5 sind die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen den Resultaten der oben genannten Autoren gegenübergestellt. Wie der Vergleich zeigt, kann man unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen von einer guten Übereinstimmung zwischen den in der Literatur angegebenen und den eigenen Werten sprechen.

b) Intermetallische Verbindungen

Das $K\alpha$ -Dublett des Siliciums in den untersuchten intermetallischen Verbindungen ist gegenüber dem Dublett des kristallinen Siliciums stets nach kleineren Wellenlängen verschoben (Tab.4 und Abb.6); die Verschiebungen $\Delta\lambda_n$ liegen zwischen 0,08 XE (Er_3Si_5) und 0,80 XE (Fe_3Si und Mo_3Si).

Bei allen diesen Verbindungen sind die Siliciumatome also mehr oder weniger stark positiv geladen. Wenn man aber unterstellt, daß die Silicium- und Metallatome homöo- oder/und heteropolare Bindungen eingehen, sollten die Siliciumatome keineswegs positiv geladen sein; vielmehr würde man in diesem Fall einen neutralen bzw. negativen Ladungszustand der Siliciumatome erwarten und damit eine Verschiebung von Si $K\alpha$ nach größeren Wellenlängen. Das Ergebnis der $K\alpha$ -Verschiebung ist daher so zu deuten, daß die Siliciumatome in den untersuchten Phasen metallische Bindungen eingehen.

Messungen anderer Autoren über die Lage von Si $K\alpha$ bei den in Tab.4 aufgeführten intermetallischen Verbindungen sind bisher nicht bekannt. Im folgenden werden die Verschiebungen $\Delta\lambda_n$ der $K\alpha$ -Linien noch etwas genauer diskutiert.

Er_3Si_5 , YSi_2 und $GdSi_2$

Die $K\alpha$ -Linien des Siliciums in Er_3Si_5 , YSi_2 ($ThSi_2$ - und $GdSi_2$ -Typ) und $GdSi_2$ sind gegenüber den $K\alpha$ -Linien

des kristallinen Siliciums nur um ca. 0,1 bis 0,2 XE nach kleineren Wellenlängen verschoben (Tab.4 und Abb.6). Bei diesen Verbindungen ist demnach der Ladungszustand der Siliciumatome nur wenig verschieden von dem der Atome im Element. Dies zeigt sich weitgehend auch am Kristallaufbau dieser Phasen.

Die Verbindung Er_3Si_5 ist abwechselnd aus ebenen Schichten von Silicium- und Erbiumatomen aufgebaut. Die Siliciumatome in den einzelnen Schichten sind wie die Kohlenstoffatome im Graphit angeordnet (35). Jedes Siliciumatom ist in einer Entfernung von 2,2 Å von drei weiteren Siliciumatomen umgeben; der Abstand zu den nächstgelegenen Erbiumatomen ist mit knapp 3 Å beträchtlich größer (36). Offenbar sind in Er_3Si_5 die Valenzen des Siliciums durch kovalente Bindungen zwischen den Siliciumatomen einer Schicht weitgehend abgesättigt, jedoch sind auch metallische Bindungskräfte wirksam, wie die Verschiebung von Si $K\alpha$ nach kürzeren Wellenlängen zeigt.

In GdSi_2 und in den beiden Modifikationen von YSi_2 sind die Gitterbausteine in der unmittelbaren Umgebung eines Siliciumatoms wie in Er_3Si_5 angeordnet, lediglich der Verknüpfung der Siliciumatome untereinander ist hier anders als bei Er_3Si_5 ; nach LAVES (37) erhält man eine Art dreidimensionaler Graphitstruktur. Wie schon erwähnt, sind die Si $K\alpha$ -Linien von YSi_2 und GdSi_2 um etwa den gleichen Betrag verschoben wie die von Er_3Si_5 .

TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2

Wie man aus Tab.4 abliest, ist das $K\alpha$ -Dublett des Siliciums in TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 gegenüber dem des Elements um 0,40 XE, 0,60 XE bzw. 0,63 XE kurzweiliger. Überwiegend kovalente Bindungsanteile zwischen den Siliciumatomen, wie etwa bei Er_3Si_5 , sind also bei

diesen Verbindungen nicht zu erwarten; vielmehr dürfte das metallische Verhalten der Siliciumatome stärker ausgeprägt sein als bei Er_3Si_5 . Auch der kristallographische Aufbau von TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 , der Ähnlichkeiten mit Legierungsstrukturen aufweist, unterscheidet sich deutlich von dem von Er_3Si_5 .

In den drei MeSi_2 -Phasen liegen ebene, dicht gepackte pseudohexagonale Schichten von Silicium- und Metallatomen vor. Die Stapelfolge dieser Schichten wird in MoSi_2 , NbSi_2 und TiSi_2 nach zwei, drei bzw. vier Atomlagen identisch wiederholt. Jedes Siliciumatom ist von fünf Silicium- und fünf Metallatomen umgeben, wobei aber bei diesen Phasen im Gegensatz zu Er_3Si_5 die benachbarten Silicium- und Metallatome vom zentralen Siliciumatom gleich weit (MoSi_2) bzw. nahezu gleich weit (NbSi_2 , TiSi_2) entfernt sind. Die Art des Einbaus der Siliciumatome in das Kristallgitter dieser Verbindungen deutet auf ein metallisches Verhalten der Siliciumatome hin (15).

V_3Si , Cr_3Si , Mo_3Si , Mn_3Si und Fe_3Si

Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten intermetallischen Verbindungen treten die größten Verschiebungen von Si $K\alpha$ bei den metallreichen Phasen Me_3Si auf (Tab.4 und Abb.6). Die Verschiebungen liegen zwischen -0,42 XE (Cr_3Si) und -0,80 XE (Mo_3Si und Fe_3Si). Auch hier sind ausgeprägte metallische Bindungskräfte für die Verschiebung von Si $K\alpha$ nach der kurzwelligen Seite verantwortlich.

Das metallische Verhalten dieser Verbindungen zeigt sich auch am kristallographischen Aufbau. Die Kristallgitter sind typische Legierungsstrukturen mit einer sehr engen Verwandtschaft zur dichtesten Kugelpackung.

Abschließende Bemerkung

Auf die Diskussion der Linienverschiebungen im Hinblick auf die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner wird an dieser Stelle verzichtet. Es sei nur erwähnt, daß der in einer sehr großen Zahl von Fällen zwischen Linienverschiebung und Elektronegativitätsdifferenz gefundene Zusammenhang bei den vorliegenden intermetallischen Phasen nicht bestätigt wird. Entgegen den früheren Ergebnissen ist hier die Verschiebung bei kleinen Elektronegativitätsdifferenzen groß und umgekehrt.

2. Die Form des Dubletts

Zur Charakterisierung der Kurvenform von Si $K\alpha$ dienen die Halbwertsbreite m und die Wellenlängendifferenz ($\lambda_m - \lambda_h$). In Tab.4 sind die Werte λ_h , λ_m und m für die verschiedenen Substanzen zusammengefaßt. Der mittlere Fehler von m beträgt $\pm 0,04$ XE.

Die Halbwertsbreiten m sind bei fast allen intermetallischen Verbindungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß und haben mit $m \approx 4,5$ XE einen Wert, der auch für das Dublett des kristallinen Siliciums gemessen wurde. Lediglich Mn_3Si und Mo_3Si fallen mit $m = 4,75$ XE bzw. $m = 4,64$ XE etwas heraus. Die Differenz ($\lambda_h - \lambda_m$) bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit bei allen Substanzen konstant.

Ein Einfluß der chemischen Bindung auf die Intensitätsverteilung von Si $K\alpha$ kann also nicht festgestellt werden.

IV. Zur Theorie der Emissionsbanden

1. Einelektronennäherung

Die Wahrscheinlichkeit (pro Zeiteinheit) $P_{f,i}$ eines Elektronenüberganges aus dem Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ unter Emission eines Photons der Energie $E = h \cdot \nu$ ist durch den Ausdruck

$$P_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + h\nu) \quad (8)$$

gegeben (38). E_i und E_f sind die Energien der entsprechenden Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$. Die Deltafunktion $\delta(E_f - E_i + h\nu)$ drückt die Erhaltung der Energie beim Übergang aus. Für den Operator $\mathcal{H}'$ gilt

$$\mathcal{H}' \sim \nu^{-1/2} \tilde{n} \cdot \mathcal{P} \cdot \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (9)$$

wobei $\mathbf{q}$ den Wellenzahlvektor, $\tilde{n}$ den Einheitsvektor für die Polarisation des Photons und $\mathcal{P}$ den Impulsoperator bedeuten.

Beschränkt man sich im Einelektronenmodell auf die Dipolnäherung, so erhält man unter Verwendung von Gleichung (8) für die bei einem Elektronenübergang aus dem besetzten Valenzband v in ein unbesetztes inneres Niveau l emittierte Intensität (pro Energie- und Zeiteinheit) $I(E)$ einer Emissionsbande nach KLIMA (5) näherungsweise die Beziehung

$$I(E) \sim \nu^2 \frac{1}{d\epsilon} \sum_{\alpha} \int_{BZ} \sum_{i=1}^3 |\langle l\alpha | \mathbf{p}_i | v\mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_l - E_v + h\nu) d^3k \quad (10)$$

Die Blochfunktion des Valenzbandes ist dabei mit $|v\mathbf{k}\rangle$, die zugehörige Energie mit E_v bezeichnet. Die Rechenvorschrift $\frac{1}{d\epsilon} \sum_{\alpha}$ entspricht einer Mittelung über entartete innere Niveaus $|l\alpha\rangle$; E_l ist die Energie dieser entarteten

Zustände. Die Integration erfolgt über den Bereich der ersten Brillouinschen Zone BZ.

Durch Umformung des Integrals erhält man

$$I(E) \sim \nu^2 \frac{1}{d_e} \sum_{\alpha} \int_S \frac{M^{\alpha, \nu k}(k; E)}{|\nabla_k (E_k^{\nu} - E_e)|} dS \quad (11)$$

$$\text{mit } M^{\alpha, \nu k}(k; E) = \sum_i |\langle \ell \alpha | p_i | \nu k \rangle|^2 \quad (12)$$

Die Integration ist über die Fläche S konstanter Energie $E = h \cdot \nu$ in der ersten Brillouinschen Zone auszuführen.

Mit der Abkürzung

$$\frac{1}{d_e} \sum_{\alpha} M^{\alpha, \nu k} = F(k; E) \quad (13)$$

läßt sich die Beziehung (11) dann in der Form

$$I(E)/\nu^2 \sim \int_S \frac{F(k; E) dS}{|\nabla_k E|} ; \quad E_k^{\nu} - E_e = E ; \quad (14)$$

schreiben. Da die Energie E_1 eines inneren Niveaus weitgehend von k unabhängig ist, ergibt sich für $I(E)/\nu^2$ der bekannte Ausdruck

$$I(E)/\nu^2 \sim \int_S \frac{F(k; E) dS}{|\nabla_k E_k^{\nu}|} ; \quad E_k^{\nu} - E_e = E . \quad (15)$$

Wenn $F(k; E) = \text{const.}$ gesetzt wird, folgt aus Beziehung (15), daß $I(E)/\nu^2$ direkt proportional der Zustandsdichte $N(E_k^{\nu})$ im Valenzband ist, da

$$N(E_k^{\nu}) \sim \int_S \frac{dS}{|\nabla_k E_k^{\nu}|} \quad (16)$$

gilt. Im allgemeinen stellt jedoch die Annahme $F(k; E) = \text{const.}$ eine unzulässige Vereinfachung dar, so daß man bei der Interpretation einer Emissionsbande von Formel (15) auszugehen hat.

Zur Berechnung von $I(E)/v^2$ nach Beziehung (15) benötigt man neben der Energiebandstruktur E_k^v auch die Wellenfunktionen $|l\alpha\rangle$ und $|vk\rangle$. Während die in Kernnähe lokalisierten inneren Zustände $|l\alpha\rangle$ mit relativ geringem Rechenaufwand ermittelt bzw. mit leichten Modifikationen von den entsprechenden Funktionen des freien Atoms übernommen werden können, ist die Bestimmung von $|vk\rangle$ und des Energiespektrums E_k^v mit einem großen rechnerischen Aufwand verbunden.

Für die Berechnung der Energiebandstruktur wurde eine Reihe von Näherungsmethoden entwickelt. Insbesondere seien das OPW-Verfahren ("Orthogonalized Plane Waves"), die Pseudopotentialmethode, das APW- sowie MAPW-Verfahren ("Modified Augmented Plane Waves") und die Methode der Greenschen Funktion genannt (39).

Die Integrale in den Formeln (15) und (16) berechnet man häufig nach der Methode von GILAT und RAUBENHEIMER (40). Dabei wird der irreduzible Teil der ersten Brillouinschen Zone in hinreichend kleine Kuben unterteilt. Innerhalb eines solchen Kubus nimmt man dann die Matrixelemente als konstant an, außerdem werden die Flächen konstanter Energie durch Ebenen approximiert.

Berechnungen der Intensitätsverteilung einer Emissionsbande unter Verwendung von Beziehung (15) sind bisher nur in sehr wenigen Fällen durchgeführt worden. So hat KLIMA (5) die $K\beta$ - und die $L_{2,3}$ -Bande von Silicium sowie die $K\beta$ -, $L_{2,3}$ - und $M_{2,3}$ -Bande von Germanium berechnet. SMRČKA (41) berechnete die $K\beta$ - und $L_{2,3}$ -Bande des metallischen Aluminiums. Auf die Emissionsbanden von Silicium wird im Verlauf dieser Arbeit noch näher eingegangen.

Da, wie eben ausgeführt, Berechnungen der Matrixelemente $\langle l\alpha | p_i | vk \rangle$ bzw. der Funktion $F(k; E)$ kaum vorliegen, können die experimentell ermittelten Spektren

nur mit Berechnungen der Zustandsdichte $N(E_{\mathbf{k}}^V)$ bzw. des Energiespektrums $E_{\mathbf{k}}^V$ verglichen werden. Andererseits möchte man natürlich auch unmittelbar aus den gemessenen Emissionsbanden Aussagen über die Struktur des Valenzbandes gewinnen. Die Deutung des Intensitätsverlaufs einer Emissionsbande im Hinblick auf die Zustandsdichte $N(E_{\mathbf{k}}^V)$ wird aber ohne Kenntnis der Funktion $F(\mathbf{k}; E)$ sehr erschwert, da möglicherweise durch $F(\mathbf{k}; E)$ in einer Emissionsbande zusätzliche Strukturen hervorgerufen werden, die in $N(E_{\mathbf{k}}^V)$ nicht vorhanden sind.

An den Beispielen des kristallinen Siliciums (siehe dazu Abschnitt V.1) und des metallischen Aluminiums (41) hat sich aber gezeigt, daß sich ausgeprägte Strukturmerkmale der Zustandsdichte auch in den Emissionsbanden widerspiegeln, d.h. daß insbesondere Maxima von $N(E_{\mathbf{k}}^V)$ mit Maxima in den Emissionsbanden übereinstimmen. Außerdem läßt sich aus der Ausdehnung einer Emissionsbande unter bestimmten Voraussetzungen die Breite des Valenzbandes abschätzen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß bei einem Röntgenübergang vom Valenzband in ein inneres Niveau nur Valenzelektronen eines bestimmten Symmetriecharakters (s-, p-, d-, ... Charakter) beteiligt sind. Durch die Messung einer Emissionsbande erhält man also nur eine Teilinformation, die zu Fehlinterpretationen (z.B. falsche Breite des Valenzbandes) führen kann. Es ist daher unbedingt erforderlich, beispielsweise bei Elementen der dritten Periode sowohl die $K\beta$ - als auch die $L_{2,3}$ -Bande zu messen.

2. Mehrelektroneneffekte

Der bisher dargelegten Theorie der Emissionsbanden liegt - wie bereits erwähnt - das Einelektronenmodell zugrunde. Effekte, die auf Wechselwirkungen zwischen

den Valenzelektronen beruhen, werden in dieser Näherung nicht beschrieben. Außerdem geht der Emission eines Röntgenquants die Anregung eines inneren Niveaus voraus. Die Auswirkung dieser Elektronenleerstelle auf die Form einer Röntgenbande wird im Einelektronenmodell ebenfalls vernachlässigt.

Die Frage, inwieweit die Struktur einer Emissionsbande durch die Elektronenlücke einer inneren Schale beeinflusst wird, ist gerade in den letzten Jahren in mehreren theoretischen Arbeiten (42,43,44) näher untersucht worden. STOTT und MARCH (42) kamen aufgrund störungs- bzw. variationstheoretischer Überlegungen, allerdings an freien Elektronen, zu dem Schluß, daß die Intensitätsverteilung der K-Bande des metallischen Lithiums durch das Loch in der K-Schale nur unmerklich verändert wird.

Nach den Theorien von NOZIÈRES und DE DOMINICIS (43) sowie GLICK, LONGE und BOSE (44) wird bei den L-Banden der Metalle Na, Mg und Al der Peak am hochenergetischen Ende der Bande durch die Elektronenleerstelle im L-Niveau verursacht. Aufgrund der Tatsache, daß die nach dem Einelektronenmodell für Aluminium berechnete L-Bande ebenfalls am hochenergetischen Bandenende einen Peak aufweist (41), ist jedoch daran zu zweifeln, ob bei den drei erwähnten Spektren die Struktur des unmittelbar an die Fermikante anschließenden Bereichs in solch starkem Maße durch ein Loch in einer inneren Schale modifiziert wird.

Obwohl mit einem Einfluß auf die Elektronendichteverteilung im Valenzband durch eine Elektronenleerstelle in einem inneren Niveau gerechnet werden muß, dürfte der Effekt von einer solchen Größenordnung sein, daß er sich nur geringfügig auf die Intensitätsverteilung eines Röntgenspektrums auswirkt. Diese Ansicht wird durch die Form des hochenergetischen Satelliten der L-Bande von

kristallinem Silicium gestützt, dessen Entstehung auf eine Doppelanregung im $L_{2,3}$ -Niveau zurückzuführen ist. Der Satellit zeigt nahezu alle Strukturmerkmale, die auch für die Hauptbande charakteristisch sind (vgl. Abschnitt V.1). Ähnlich verhält es sich bei den $L_{2,3}$ -Emissionsbanden von Mg und Al, wie die Ergebnisse von NEDDERMEYER (45) zeigen. Die Form des hochenergetischen Satelliten unterscheidet sich hier ebenfalls nicht wesentlich von der der $L_{2,3}$ -Bande.

Als typische Folge von Vielelektroneneffekten, die durch die Wechselwirkung der Valenzelektronen verursacht werden, sind die Verbreiterung der Niveaus im Valenzband und das Auftreten eines Plasmonsatelliten zu betrachten.

Die Verbreiterung der Niveaus erfolgt nach SKINNER (26) aufgrund des Augereffekts im Valenzband. Die mit der Emission eines Röntgenquants verbundene Elektronenlücke im Valenzband wird durch ein höher liegendes Elektron aufgefüllt und die gewonnene Energie dazu verwendet, ein Elektron aus dem Valenzband in ein unbesetztes Niveau oberhalb der Fermienergie zu heben. Die Verbreiterung der Niveaus, die nach dem unteren Bandenende hin zunimmt, ist bei solchen Festkörpern stark ausgeprägt, bei denen die Breite der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband gegenüber der energetischen Ausdehnung des Valenzbandes klein ist.

Der Augereffekt zeigt sich einmal in der Form des langwelligen Ausläufers einer Emissionsbande, wodurch die Bestimmung der Breite des Valenzbandes in vielen Fällen mit relativ großen Unsicherheiten verbunden ist. Zum anderen führt der Augereffekt, wiederum vor allem im niederenergetischen Bereich einer Emissionsbande, zu einer Verschmierung der Bandenstruktur. Dadurch können manchmal charakteristische Strukturmerkmale des Valenzbandes bzw. der Zustandsdichte in den Emissionsbanden nicht mehr nachgewiesen werden.

Eine auf der Näherung freier Elektronen aufbauende Theorie des Augereffekts im Valenzband wurde von BLOCHIN und SACHENKO (46) entwickelt. Nach den Untersuchungen dieser Autoren kann die Verbreiterung der Niveaus am unteren Rand des Valenzbandes mehrere eV betragen.

Auf die Problematik, die sich aufgrund des Augereffekts bei der Interpretation von Emissionsbanden ergibt, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch näher eingegangen.

Abschließend sei noch erwähnt, daß bei der Emission eines Röntgenquants die Valenz- bzw. Leitungselektronen zu kollektiven Schwingungen, den Plasmaschwingungen angeregt werden können. Die dazu benötigte Energie E_p wird dem emittierten Photon entzogen. Als Folge davon erscheint auf der niederenergetischen Seite einer Emissionsbande ungefähr im Abstand E_p von der Hauptbande ein sog. Plasmonsatellit, dessen Intensität etwa 1 - 2% von der der Hauptbande beträgt.

Über die Messung und Diskussion des Plasmonsatelliten der $L_{2,3}$ -Bande von kristallinem Silicium wird später noch berichtet.

V. Das K β - und das L-Emissionsspektrum von Silicium

1. Kristallines Silicium

In diesem Abschnitt werden die Messungen der K β - und der L_{2,3}-Bande von kristallinem Silicium diskutiert und mit berechneten Intensitätsverteilungen verglichen. Ferner wird über Untersuchungen am Plasmon- und am hochenergetischen Satelliten der L_{2,3}-Bande berichtet.

Zusammen mit der L₁L_{2,3}-Linie, auf die im Anhang näher eingegangen wird, und dem schon in Kapitel III behandelten K α -Dublett ist damit im Rahmen dieser Arbeit bis auf die Satelliten des K-Spektrums das gesamte Röntgenemissionsspektrum von kristallinem Silicium untersucht worden.

a) Die Emissionsbanden

Die Emissionsbanden des kristallinen Siliciums wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren untersucht (3,4,8,19,20,47-51), wobei die erhaltenen Ergebnisse im großen und ganzen übereinstimmen.

Für eine neuerliche Untersuchung der K- und L-Bande waren im wesentlichen folgende Überlegungen ausschlaggebend. Die Emissionsbanden des Siliciums wurden zum ersten Mal von WIECH (4,47) mit einer berechneten Zustandsdichte $N(E)$ verglichen. Es zeigte sich, daß wesentliche Strukturmerkmale von $N(E)$ auch in den Spektren zum Ausdruck kommen. In der Zwischenzeit wurden, wie schon erwähnt, bei Silicium als einem der wenigen Beispiele neben der Zustandsdichte $N(E)$ auch die Matrixelemente der Übergangswahrscheinlichkeit sowie die Intensitätsverteilung der K- und L-Bande berechnet

(5,6), so daß in diesem Fall ein unmittelbarer Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum möglich ist. Hinzu kommt, daß die L-Bande und mit Einschränkungen auch die K-Bande relativ strukturiert sind und sich infolgedessen für einen Vergleich von Theorie und Experiment besonders gut eignen.

Die Gegenüberstellung von berechneten und gemessenen Emissionsbanden führt außerdem ganz allgemein zu einem tieferen Verständnis über die Interpretation der Spektren, etwa über den Einfluß des Augereffekts sowie des K- bzw. des L-Lochs auf die Intensitätsverteilung einer Bande.

In Abb.8 sind die Emissionsbanden von kristallinem Silicium dargestellt. Die Banden wurden mit Hilfe der Energie der Si $K\alpha_1$ -Linie so angeordnet, daß in der Abbildung übereinanderliegende Energiewerte der K- und L-Bande der gleichen Energie im Valenzband entsprechen.

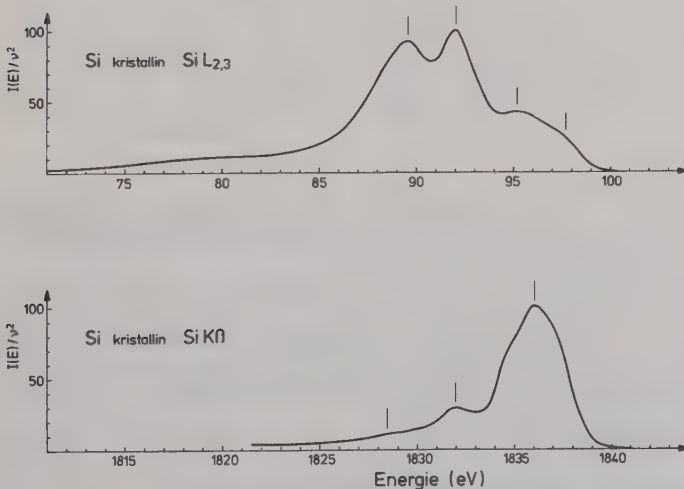


Abb.8. $K\alpha$ - und $L_{2,3}$ -Emissionsbande von kristallinem Silicium.

Bei den noch folgenden Abbildungen erfolgt die energetische Zuordnung von K- und L-Bande auf die gleiche Weise.

Die L-Bande zeigt zwei deutlich ausgeprägte Maxima bei $89,55 \pm 0,1$ und $92,0 \pm 0,1$ eV. Auf der hochenergetischen Seite liegt bei 95,2 eV noch ein schwach ausgebildetes Maximum und bei 97,7 eV ist ein kleiner Knick im Kurvenverlauf angedeutet. Der niederenergetische Ausläufer erstreckt sich über einen relativ großen Energiebereich, wobei ungefähr zwischen 72 und 83 eV der Plasmonsatellit liegt (vgl. dazu S.51).

Zur Ermittlung der Breite b_L der Bande wurde, wie auch bei allen anderen Emissionsbanden, der Intensitätsverlauf an den Bandenenden linear zur Abszisse hin extrapoliert. Für die L-Bande ergibt sich damit ein Wert von $b_L = 14,2 \pm 0,3$ eV.

Die KB-Bande zeigt auf der hochenergetischen Seite einen relativ steilen Intensitätsanstieg. Das Hauptmaximum liegt bei $1836,0 \pm 0,1$ eV. Nach kleineren Energien hin fällt dann die Bande über eine Schulter bei 1834,5 eV ziemlich rasch ab und erreicht bei $1832,0 \pm 0,1$ eV nochmals ein Maximum. Im Anschluß daran nimmt die Intensität des Spektrums langsamer ab, bildet bei 1828,5 eV eine schwache Erhebung und mündet schließlich bei etwa 1824 eV in die konstante Intensität der Untergrundstrahlung ein.

Die Ermittlung der Breite der Bande ist hier schwieriger als beim L-Spektrum. Sicher ist, daß das Strukturdetail bei 1828,5 eV zur KB-Bande gehört. Durch lineare Extrapolation erhält man für die Breite der Bande den Wert $b_K = 13,2 \pm 0,5$ eV.

Vergleich mit den Messungen anderer Autoren

Die $L_{2,3}$ -Bande stimmt in ihrem Verlauf mit neueren Messungen von WIECH (4,47), ERSHOV und LUKIRSKII (48), CRISP und WILLIAMS (19) sowie AITA und SAGAWA (20) gut

überein, zeigt jedoch im hochenergetischen Teil weitere Struktureinheiten. Bei dem von HAYASI und KIYONO (50) gemessenen Spektrum erreicht die Intensität des hochenergetischen Bandenteils etwa 75% der Maximalintensität und ist damit wesentlich größer als bei den photoelektrisch registrierten Spektren der oben erwähnten Autoren. Diese Diskrepanz dürfte auf die von HAYASI und KIYONO benutzte photographische Aufnahmetechnik zurückzuführen sein (vgl. dazu auch (52)).

Bei der K β -Bande liegen bisher u.a. photographische Aufnahmen von KRÄMER (3) sowie DEMEKHIN und BLOCHIN (51) vor. LÄUGER (8) registrierte die K-Bande photoelektrisch. Die Übereinstimmung zwischen diesen Messungen und den eigenen Ergebnissen ist recht gut.

Aufgrund einer eingehenden Analyse der eigenen Untersuchungen sowie der Messungen anderer Autoren läßt sich sagen, daß die Intensitätsverteilung der K- und L-Bande von kristallinem Silicium auch unter Berücksichtigung kleinerer Strukturmerkmale als gut gesichert angesehen werden kann. Damit sind die Voraussetzungen für einen erfolgsversprechenden Vergleich der Messungen mit theoretischen Ergebnissen gegeben.

Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

Im folgenden werden zunächst die von KLIMA (5) durchgeführten Berechnungen der Intensitätsverteilungen der K- und L-Bande von Silicium erörtert und dann mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Die zur Bestimmung der Intensitätsverteilung $I(E)$ einer Röntgenemissionsbande benötigten Wellenfunktionen $|v_k\rangle$ des Valenzbandes sowie die dazugehörigen Energieeigenwerte E_k^v erhielt KLIMA auf zwei verschiedenen Wegen. Einmal legte er seinen Untersuchungen die Ergebnisse von CARDONA und POLLAK (53) zugrunde, die unter

Verwendung mehrerer experimenteller Daten die Struktur des Valenzbandes nach dem kp-Verfahren ermittelten. Außerdem bestimmte KLIMA nach der OPW-Methode die Wellenfunktionen und die Energieeigenwerte für den Punkt $\Gamma(k = 0)$ und entwickelte daraus mit Hilfe des kp-Verfahrens die Valenzbandstruktur (kp-OPW-Methode).

Für die Darstellung der kernnahen Elektronenzustände benützte KLIMA im wesentlichen die von WATSON und FREEMAN (54) angegebenen analytischen Atomfunktionen.

Die Bestimmung der Intensitätsverteilung $I(E)$ der K- und L-Bande erfolgte gemäß Beziehung (15), u.z. für beide Energiebandberechnungen. Darüberhinaus bestimmte KLIMA (6) auch die aus den zwei Bandberechnungen folgenden Zustandsdichten $N(E)$. Zur Erleichterung der weiteren Diskussion werden die dem kp- und dem kp-OPW-Verfahren zugrunde liegenden Berechnungen unter dem Sammelbegriff "Theorie I" bzw. "Theorie II" zusammengefaßt.

Der Einfluß des K- bzw. L-Lochs auf die Struktur der Emissionsbanden wurde, ebenso wie die Spin-Bahn-Wechselwirkung, bei diesen Untersuchungen vernachlässigt. Dagegen berücksichtigte KLIMA semiempirisch die Energieunschärfe der inneren Niveaus sowie den Augereffekt im Valenzband.

In Abb.9 sind die aus Theorie I ermittelte Zustandsdichte $N_I(E)$ mit den Teilbereichen $v_1 \dots v_4$, die berechneten Intensitätsverteilungen der K- und der L-Emissionsbande und die eigenen Messungen zusammengestellt. Besonders charakteristische Strukturmerkmale in den verschiedenen Kurven sind durch die Buchstaben A, B, C, D und E hervorgehoben.

Aus Abb.9b und 9c ist zu ersehen, daß der berechnete Intensitätsverlauf der L-Banden im großen und ganzen in Einklang mit dem gemessenen ist. Im einzelnen stimmt jedoch die nach Theorie I ermittelte Intensitätsverteilung

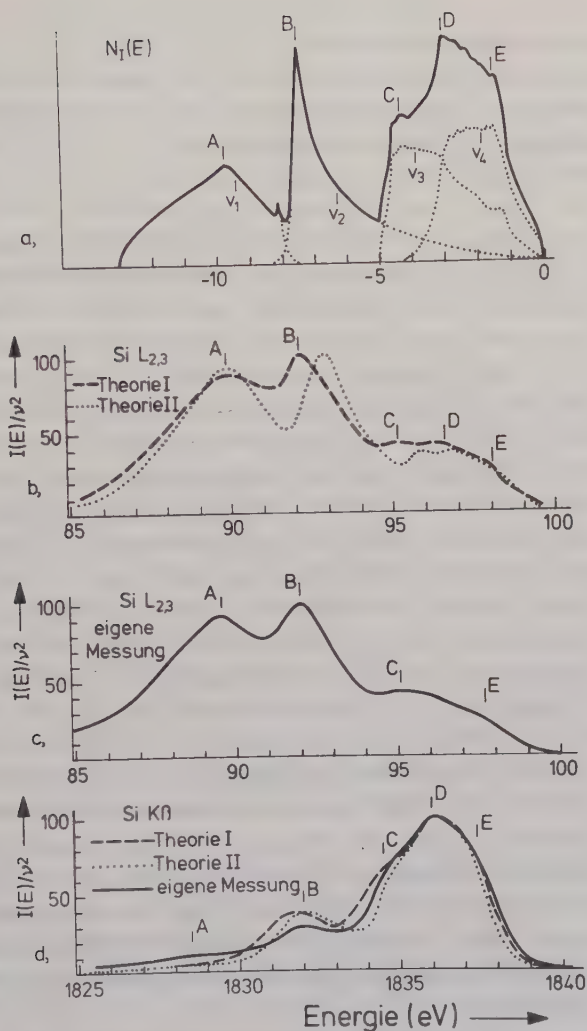


Abb.9. Zustandsdichte $N_T(E)$, berechnete und gemessene Intensitätsverteilungen der Emissionsbanden von kristallinem Silicium: a) Zustandsdichte $N_T(E)$ (nach (6)); b) berechnete Intensitätsverteilung der L -Bande (nach (5)); c) gemessene L -Bande; d) berechnete (nach (5)) und gemessene Intensitätsverteilung der K -Bande.

besser mit der experimentellen überein. Das zeigt sich vor allem im Energiebereich zwischen 89 und 95 eV. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß CARDONA und POLLAK (53) in ihre Bandberechnung (kp-Methode) mehr experimentelle Parameter einführten, als das bei dem von KLIMA angewandten kp-OPW-Verfahren der Fall ist.

Auch die beiden berechneten Intensitätsverteilungen der K-Bande stimmen gut mit der gemessenen Bande überein (Abb.9d). Lediglich die Intensität des Maximums B ist in den Berechnungen etwas größer als im Experiment. Außerdem fehlt die in der gemessenen Kurve gerade noch erkennbare Erhebung A in den theoretisch ermittelten Kurven. Dieses Strukturdetail ist in der berechneten K-Bande zunächst vorhanden. Die K-Bande wurde aber dann noch, ebenso wie die L-Bande, bezüglich der Energieunschärfe des inneren Niveaus und des Augereffekts im Valenzband korrigiert. Nach diesem Faltungsprozeß ist die Erhebung A im K β -Spektrum nicht mehr erkennbar, d.h. die Korrektur ist zu groß.

Wie schon erwähnt, wurde die Breite der K- und L-Bande aus dem Experiment zu $b_K = 13,2$ eV bzw. $b_L = 14,2$ eV bestimmt (siehe S.44). Da das hochenergetische Ende beider Spektren zusammenfällt, ergibt sich für die Breite des Valenzbandes der Wert 14,2 eV. Aus den nach Theorie I berechneten Intensitätsverteilungen der Emissionsbanden (Abb.9b und 9d) folgt für die Breite des Valenzbandes bei Verwendung des gleichen Auswertungsverfahrens wie bei den gemessenen Kurven der Wert 13,8 eV, der mit dem experimentell ermittelten innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt. Die entsprechende Bandstrukturberechnung liefert dagegen für die Breite des Valenzbandes den Wert 13,0 eV (Abb.9a).

Die Tatsache, daß die aus der L-Bande resultierende Breite des Valenzbandes gegenüber der Energiebandberechnung um etwa 1 eV zu groß herauskommt, ist im wesentlichen auf die infolge des Augereffekts verbreiterten Valenzbandniveaus zurückzuführen. Die Verbreiterung der L-Bande aufgrund der Energieunschärfe des inneren

Niveaus ist dagegen vernachlässigbar.

Anhand der berechneten und gemessenen Intensitätsverteilung der L-Bande läßt sich auch der Einfluß des Augereffekts auf die Form der Bande abschätzen. Dabei zeigt sich, daß die Struktur des Spektrums durch den Augereffekt zwar etwas verschmiert wird, jedoch bleiben die einzelnen Strukturmerkmale vorhanden.

Die Zustandsdichte $N_{II}(E)$ (Theorie II) ist der in Abb.9a dargestellten Zustandsdichte $N_I(E)$ sehr ähnlich. Die beiden Kurven unterscheiden sich im wesentlichen nur in vier Punkten. Der energetische Abstand der Maxima A und B ist bei $N_{II}(E)$ um etwa 0,7 eV größer als bei N_I . Die bei N_I noch gut erkennbare Überlappung der Teilbereiche v_1 und v_2 ist bei N_{II} praktisch verschwunden, außerdem erstreckt sich hier v_3 nur von 0 bis etwa -4,4 eV. Für die Breite des Valenzbandes ergibt sich nach Theorie II ein Wert von 12,4 eV gegenüber 13,0 eV nach Theorie I. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde jedoch N_{II} nicht in Abb.9a eingetragen.

Die Zustandsdichte (N_I bzw. N_{II}) enthält im oberen Teil des Valenzbandes (Bereiche v_3 und v_4 in Abb.9a) überwiegend Elektronenzustände mit p- und d-Symmetrie, während in der unteren Hälfte s-Elektronen dominieren. Diese angenäherte energetische Trennung der Elektronenzustände im Valenzband kommt in den Intensitätsverteilungen der Emissionsbanden deutlich zum Ausdruck: Die Intensität der K-Bande nimmt im Bereich großer Photonenenergien ihren höchsten Wert an, die der L-Bande dagegen im Bereich kleiner Photonenenergien.

Vergleicht man die Zustandsdichte N_I (Abb.9a) mit den nach Theorie I berechneten Intensitätsverteilungen der K- und L-Bande (Abb.9d und 9b), so sieht man, daß die mit A...E bezeichneten Strukturmerkmale von N_I auch in den Emissionsbanden, nur manchmal weniger stark ausgeprägt, zu finden sind. Ein analoger Sachverhalt ergibt sich für die nach Theorie II erhaltenen Ergebnisse. Es

können also Maxima von $I(E)$ in bezug auf ihre energetische Lage den entsprechenden Maxima von $N(E)$ zugeordnet werden.

Damit besteht die erwartete enge Beziehung zwischen der Zustandsdichte und der Struktur der Emissionsbanden. Auch bei Aluminium (41) findet man diese Beziehung, jedoch ist sie bei Silicium aufgrund der ausgeprägten Struktur von Zustandsdichte und Emissionsbanden noch evidenter. Durch die Matrixelemente der Übergangswahrscheinlichkeit werden also keine neuen Strukturen in $I(E)$ hervorgerufen.

Die recht unterschiedlichen Intensitätsverteilungen der $K\beta$ - und $L_{2,3}$ -Bande von kristallinem Silicium zeigen andererseits deutlich, daß man zur Interpretation der Struktur des Valenzbandes beide Emissionsbanden benötigt.

Zum Abschluß dieser Betrachtungen kann gesagt werden, daß die auf dem Einelektronenmodell aufbauenden Bandberechnungen, zusammen mit einer semiempirischen Berücksichtigung des Augereffekts im Valenzband, den Intensitätsverlauf der K - und L -Bande des Siliciums recht gut beschreiben. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt außerdem, daß eine merkliche Rückwirkung des K - bzw. L -Lochs auf die Intensitätsverteilung einer Bande nicht vorhanden ist.

b) Die Satelliten der L -Bande

Der hochenergetische und der Plasmonsatellit schließen sich unmittelbar an das hoch- und niederenergetische Bandenende von $Si L_{2,3}$ an.

Die Registrierung der Spektren erfolgte sowohl in Form von Schreiberkurven als auch punktweise. Die Intensität der Satellitenspektren ist sehr schwach und erreicht nur etwa 0,5 bis 1,5% der Maximalintensität der L -Bande.

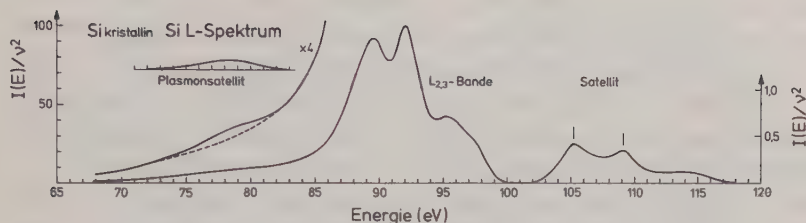


Abb.10. Si L_{2,3}-Bande mit hochenergetischem und Plasmonsatelliten.

Bei einer Anregungsspannung von 2,5 kV und einem Emissionsstrom von 2 mA ergab sich für den hochenergetischen Satelliten im Maximum eine Zählrate von $1,6 \cdot 10^3$ Imp./min und für den Plasmonsatelliten eine solche von $2 \cdot 10^3$ Imp./min, wobei 50% bzw. 80% auf die Untergrundstrahlung entfallen.

In Abb.10 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen, zusammen mit der L-Bande, dargestellt.

Der Plasmonsatellit

Im Bereich des langwelligen Ausläufers der L-Bande von Silicium fanden AITA und SAGAWA (20) eine intensitätsschwache Struktur, die sie als Plasmonsatelliten interpretierten. Bei der von den Autoren angegebenen Kurve ist als Ordinate die Größe N/v^2 (N: gemessene Zählrate; v : Frequenz) aufgetragen. Infolgedessen könnte die schwach ausgeprägte Struktur im langwelligen Ausläufer zum Teil durch das verwendete Auswertungsverfahren vorgetäuscht werden. Ein Hinweis, inwieweit der Satellit auch in der gemessenen Kurve (Zählrate N als Ordinate) zu sehen ist, wird von den Autoren nicht gegeben.

Um dies nachzuprüfen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der langwellige Ausläufer eingehend untersucht. Dabei zeigte sich, daß der Plasmonsatellit

in den Meßkurven deutlich zu erkennen ist und die relative Satellitenintensität etwa den doppelten Betrag des von AITA und SAGAWA gefundenen Wertes erreicht.

Das Satellitenspektrum (Abb.10) zeigt einen schwach asymmetrischen Kurvenverlauf mit dem steileren Anstieg auf der hochenergetischen Seite. Das Maximum liegt bei $78,5 \pm 0,5$ eV. Die Intensität erreicht hier in der $I(E)/\nu^2$ -Darstellung 1 bis 2% der Maximalintensität der L-Bande.

Da sich der Plasmonsatellit relativ wenig vom langwelligen Ausläufer der L-Bande abhebt, kann die energetische Ausdehnung des Satelliten nur innerhalb einer Fehlergrenze von mehreren eV angegeben werden. Nach größeren Photonenenergien hin erstreckt sich der Satellit ungefähr bis 82...83 eV. Der Abstand zwischen dem hochenergetischen Anfang des Satelliten und dem der Hauptbande beträgt damit etwa 16 eV. Dieser Wert stimmt mit dem aus Messungen der charakteristischen Energieverluste von Elektronen ermittelten Wert der Plasmonenergie von 16,9 eV (55) überein. Für die gesamte Breite des Spektrums erhält man einen Wert von ca. 9 bis 11 eV.

Der hochenergetische Satellit

Unmittelbar an das hochenergetische Ende der Si L-Bande schließt sich der hochenergetische Satellit an (Abb.10), der nach SKINNER (26) einem Röntgenübergang aus dem Valenzband in das zweifach angeregte $L_{2,3}^{-}$ -Niveau entspricht.

Da der Satellit auf der kurzwelligen Seite der $L_{2,3}$ -Absorptionskante liegt, könnte das Satellitenspektrum infolge Selbstabsorption verfälscht sein. Aus den Ergebnissen von HOFFMANN, WIECH und ZÖPF (14) läßt sich bei einer Spannung von 2,5 kV eine mittlere Erzeugungstiefe für die Si L-Strahlung von maximal

1500 Å abschätzen, wie schon in Abschnitt II.2 erwähnt wurde. Zusammen mit dem $L_{2,3}$ -Absorptionsspektrum (48,56) ergibt sich damit, daß die in Abb.10 gezeigte Form des Satelliten nur unwesentlich durch die Selbstabsorption beeinflusst wird.

Der niederenergetische Teil des Satelliten zeigt zwei Maxima bei $105,2 \pm 0,3$ eV und $109,1 \pm 0,3$ eV. Auf der hochenergetischen Seite sinkt die Intensität nach einem über mehrere eV sich erstreckenden Plateau allmählich auf den Wert Null ab. Der Intensitätsverlauf am hochenergetischen Ende ist wegen der kleinen Zählrate nur schwer festzulegen, so daß die durch lineare Extrapolation ermittelte Breite des Spektrums von 15 eV möglicherweise zu klein ist.

Der Satellit wurde zum ersten Mal von SKINNER (26) gefunden. Das photographisch registrierte Spektrum weist im wesentlichen nur eine asymmetrische Intensitätsverteilung ohne weitere Strukturmerkmale auf mit dem steileren Anstieg auf der niederenergetischen Seite. Das Maximum liegt bei etwa 117 eV.

In den letzten Jahren haben AITA und SAGAWA (20) sowie ERSHOV und LUKIRSKII (48) den Satelliten gemessen. Bei diesen Aufnahmen ist der Satellit nur in Form einer schwach asymmetrischen Linie mit einem Maximum bei 104,7 bzw. 105 eV zu sehen. Diese Linien fallen mit dem strukturierten niederenergetischen Teil des in Abb.10 dargestellten Satelliten zusammen. Es ist anzunehmen, daß die genannten Autoren aufgrund der großen Statistik weder die Struktur im niederenergetischen Bereich noch das nach höheren Photonenenergien sich anschließende Plateau nachweisen konnten.

Bei einem Vergleich von Satellit und $L_{2,3}$ -Bande fällt die große Ähnlichkeit beider Spektren auf. Dies ist, neben der schon diskutierten Übereinstimmung von berechneter und gemessener Intensitätsverteilung der $L_{2,3}$ -Bande, ein weiterer Hinweis, daß die Form dieser Bande durch die Leerstelle nur unwesentlich beeinflusst wird.

2. Intermetallische Verbindungen der Zusammensetzung Me_3Si

a) Allgemeines

Im letzten Abschnitt konnte am Beispiel des kristallinen Siliciums gezeigt werden, daß das Einelektronenmodell die wesentlichen Merkmale der Intensitätsverteilung einer Emissionsbande beschreibt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll über Messungen der Si K- und Si L-Banden von intermetallischen Verbindungen berichtet werden. Zunächst werden dabei Verbindungen der Zusammensetzung Me_3Si ($\text{Me} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Mn}$ und Fe) untersucht.

Die Verbindungen V_3Si , Cr_3Si und Mo_3Si kristallisieren im Gitter des B-W-Typs, die Verbindungen Mn_3Si und Fe_3Si im Fe_3Si -Typ. Für die Bandstruktur dieser Phasen interessiert man sich in den letzten Jahren in zunehmendem Maße, da die Verbindungen eine Reihe von bedeutenden elektronischen Eigenschaften aufweisen. So zeichnet sich etwa die supraleitende Verbindung V_3Si durch eine relativ hohe Sprungtemperatur ($T_c = 17,1^\circ\text{K}$ (7)) aus.

In Abb.11 sind die Si K β - und L $_{2,3}$ -Banden von V_3Si , Cr_3Si und Mo_3Si , in Abb.12 die von Mn_3Si und Fe_3Si dargestellt. Zum besseren Vergleich der Spektren beider Verbindungsgruppen sind in Abb.12 nochmals die Ergebnisse für Mo_3Si eingezeichnet.

Das Hauptmaximum sowie verschiedene andere Strukturmerkmale einer Bande sind in den Abbildungen durch kurze vertikale Striche hervorgehoben. In Tab.6 sind die Werte für die energetische Lage der Hauptmaxima zusammengestellt. Der mittlere Fehler beträgt dabei $\pm 0,1$ bis $\pm 0,2$ eV.

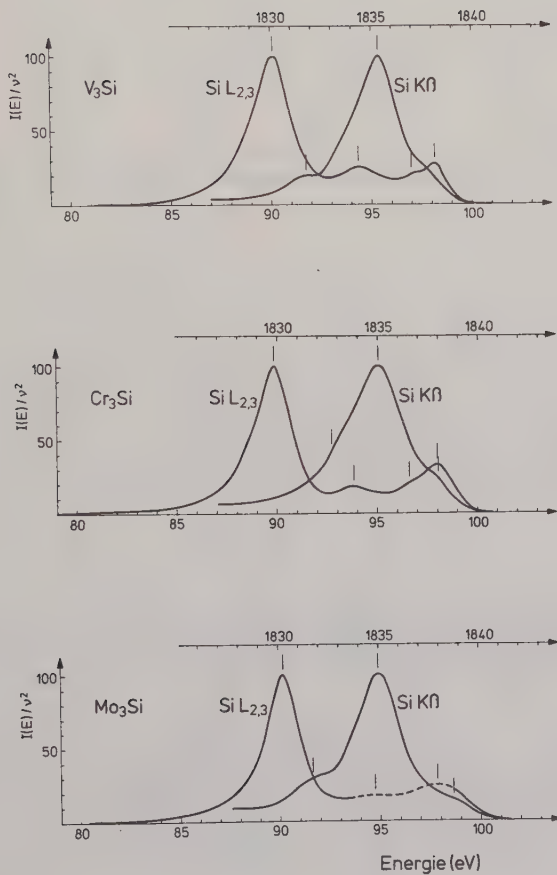


Abb.11. Die K- und die L-Bande des Siliciums in V₃Si, Cr₃Si und Mo₃Si.

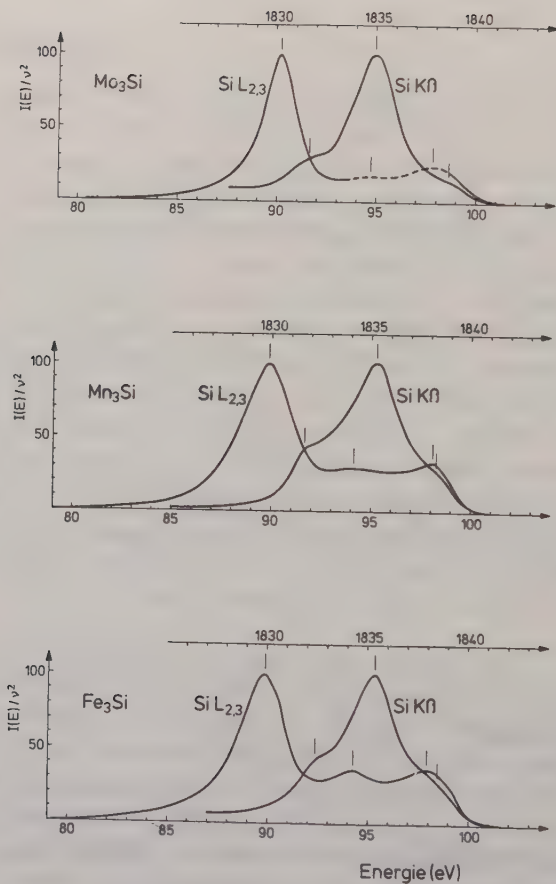


Abb.12. Die K- und die L-Bande des Siliciums in Mo₃Si, Mn₃Si und Fe₃Si.

Die Werte für die Breite der L-Bande sind ebenfalls in Tab.6 enthalten, wobei der mittlere Fehler zwischen $\pm 0,3$ und $\pm 0,4$ eV liegt. Bei manchen K-Banden ist eine lineare Extrapolation wegen des relativ flachen Kurvenverlaufs in der Nähe der Bandenenden mit großen Unsicherheiten behaftet. Auf die Angabe der Breite dieser Banden wurde daher verzichtet.

Bei Mo_3Si überlagert sich der Si $L_{2,3}$ -Bande die Mo $M\zeta$ -Linie in zweiter Ordnung ($\lambda_{\text{max}} \approx 129 \text{ \AA}$ bzw. $E_{\text{max}} \approx 96 \text{ eV}$), so daß der Intensitätsverlauf der L-Bande zwischen 94 und 99 eV (in Abb.11 und 12 gestrichelt gezeichnet) etwas unsicher ist. Die Mo $M\zeta$ -Linie erstreckt sich im wesentlichen aber nur über etwa 3 eV. Daher konnte trotz der verhältnismäßig großen Korrektur - die Intensität der $M\zeta$ -Linie ist bei einer Photonenenergie von 96 eV sogar noch etwas größer als die der L-Bande - die Intensitätsverteilung der L-Bande in dem betreffenden Energiebereich innerhalb einer Fehlerschranke von $\pm 20\%$ bestimmt werden.

Tabelle 6

Lage des Hauptmaximums der Si K- und Si L-Bande sowie Breite der Si L-Bande bei Me_3Si -Verbindungen (in eV)

Verbindung	Lage des Hauptmaximums		Breite der $L_{2,3}$ -Bande
	Si K β	Si $L_{2,3}$	
V_3Si	1835,3 ₅	90,1	12,2
Cr_3Si	1835,0 ₅	89,9	12,5
Mo_3Si	1835,0	90,1 ₅	12,6
Mn_3Si	1835,3	89,8 ₅	13,3
Fe_3Si	1835,4	89,8 ₅	13,3

Von den oben erwähnten Me_3Si -Verbindungen wurden bisher nur von V_3Si die Si K- und Si L-Bande untersucht, über die NEMNONOV et al. (57) berichten. Die Intensitätsverteilungen der in Abb. 11 für V_3Si gezeigten Spektren stimmen mit den von den genannten Autoren erhaltenen Kurven im großen und ganzen überein. Bei der von NEMNONOV et al. angegebenen L-Bande ist indes die Intensität im Mittelteil des Spektrums - bezogen auf die Intensität des Hauptmaximums - ungefähr um 15% größer als bei der eigenen Messung. Außerdem weist die von diesen Autoren erhaltene K-Bande im Bereich um 1834 eV zusätzlich eine schwach angedeutete Schulter auf.

Wie aus den Abb. 11 und 12 zu entnehmen ist, weisen sowohl die Si K- als auch die Si L-Banden eine jeweils ähnliche Intensitätsverteilung auf. Die K-Banden haben im wesentlichen die Form einer breiten, nahezu symmetrischen Linie mit je einer Schulter auf der hoch- und niederenergetischen Seite. Für die L-Banden sind der linienförmige Intensitätsverlauf am unteren Bandenende sowie das daran anschließende, etwa 8 eV breite Plateau charakteristisch. Bei allen fünf Verbindungen fällt der Bereich maximaler Intensität der K-Bande mit einem Gebiet kleiner Intensität der L-Bande zusammen, während die Intensität der L-Bande in dem Bereich am größten ist, wo der langwellige Ausläufer der K-Bande schon fast in den konstanten Untergrund einmündet.

Wie ein genauerer Vergleich der Ergebnisse zeigt, können die Emissionsbanden in zwei Gruppen eingeteilt werden. So stimmen die Si K- bzw. Si L-Banden der im B-W-Typ kristallisierenden Phasen V_3Si , Cr_3Si und Mo_3Si mit Ausnahme des langwelligen Ausläufers der Si K-Bande von Cr_3Si in allen wesentlichen Strukturmerkmalen überein. Auch die entsprechenden Spektren der isotypen Verbindungen Mn_3Si und Fe_3Si weisen nur geringfügige Unterschiede auf.

Zwischen den beiden Gruppen von Spektren bestehen kleine, jedoch charakteristische Abweichungen. Bei den Si L-Banden von V_3Si , Cr_3Si und Mo_3Si ist zwischen 92 und 98 eV die relative Intensität etwas geringer, außerdem ist die Halbwertsbreite der linienförmigen Teilbande auf der niederenergetischen Seite sowie die gesamte Breite der Bande um etwa 1 eV kleiner als bei den entsprechenden Banden der beiden anderen Verbindungen.- Die Si K-Banden aller fünf Verbindungen sind zwar annähernd gleich breit, doch erfolgt der Intensitätsanstieg auf der hoch- und niederenergetischen Seite bei den Banden von Mn_3Si und Fe_3Si rascher als bei denen der β -W-Phasen.

Die Tatsache, daß zwischen den untersuchten Spektren von Verbindungen des β -W- und des Fe_3Si -Typs keine großen Unterschiede vorhanden sind, hängt mit dem Kristallaufbau dieser Phasen zusammen. In beiden Strukturtypen sind die Atome sehr dicht gepackt, wobei sich die erste Bindungssphäre eines Siliciumatoms nur aus Metallatomen zusammensetzt. Die Siliciumatome sind nicht unmittelbar miteinander verknüpft. Bei der Struktur des β -W-Typs sind die Siliciumatome von 12 Metallatomen umgeben, die an den Ecken eines Ikosaeders angeordnet sind. Bei den Phasen Mn_3Si und Fe_3Si wird das Koordinationspolyeder von 14 Metallatomen gebildet. Die ähnliche Umgebung der Siliciumatome in den oben genannten Verbindungen kommt in den in Abb.11 und Abb.12 dargestellten Emissionsbanden zum Ausdruck.

b) V_3Si

Berechnung der Bandstruktur

Für V_3Si wurde von MATTHEISS (7) nach der APW-Methode das Energiespektrum E_k^V an den Punkten Γ , X, M und R der Brillouinschen Zone ermittelt. Der Verlauf von E_k^V entlang ausgezeichneter Richtungen ist nach

MATTHEISS ähnlich wie bei der Verbindung V_3Ga , deren Bandstruktur und Zustandsdichte $N(E)$ in der gleichen Arbeit angegeben sind. Im wesentlichen ist damit auch für V_3Si die Energiebandstruktur bekannt.

Danach können die zwei energetisch am tiefsten liegenden Teilbänder mit den Si s-Elektronen, die nächsten sechs Teilbänder, von den untersten durch eine Energielücke von etwa 2,5 eV getrennt, mit den Si p-Elektronen in Verbindung gebracht werden. Die daran anschließenden Bänder bis hin zur Fermienergie werden hauptsächlich den V 3d-Elektronen zugeschrieben. Vom unteren Bandenrand angefangen, erstrecken sich die einzelnen Zonen ungefähr über 2, 3,5 und 3,5 eV. Zusammen mit der Breite der Energielücke erhält man damit für die gesamte Breite des Valenzbandes den Wert 11,5 eV.

Selbstverständlich gilt diese Einteilung in Bereiche mit Si s-, Si p- und V 3d-artigen Zuständen nur näherungsweise. Bei einer genaueren Beschreibung der Valenzbandstruktur von V_3Si sind noch V 4s-, V 4p- sowie Si d-artige Zustände zu berücksichtigen. So ergeben die Untersuchungen von MATTHEISS, daß ein kleiner Prozentsatz von Si s- und Si d-Elektronen auch im oberen Teil des Valenzbandes vorhanden ist. Ebenso sind Si p-artige Zustände nicht auf den mittleren Bereich beschränkt, sondern liegen in geringer Konzentration auch in der Nähe des unteren und oberen Bandenrandes vor.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit die theoretischen und experimentellen Ergebnisse miteinander in Einklang sind.

Die Verteilung der Si (s+d)- und Si p-Elektronen im Valenzband

Die in Abb.11 dargestellten Spektren von V_3Si zeigen, daß sich die Si p-Elektronen überwiegend in der oberen Hälfte des Valenzbandes befinden, während in

der unteren Hälfte nur ein sehr kleiner Anteil von Elektronen dieses Symmetriecharakters vorhanden ist. Die Si s-artigen Zustände hingegen sind vornehmlich auf das untere Bandenende konzentriert. Außerdem sieht man, daß im oberen Teil des Valenzbandes, wenn auch nur in geringem Umfang, Si s- und Si p-artige Zustände vorliegen.

Die relativ schmale K-Bande weist darauf hin, daß die Si p-Elektronen auf einen verhältnismäßig engen Bereich des Valenzbandes beschränkt sind. Die Breite dieses Bereichs beträgt nach den Berechnungen von MATTHEISS ungefähr 3,5 eV. Bringt man die energetische Lage dieses Bereichs in Zusammenhang mit dem Maximum der Si K-Bande und betrachtet die Halbwertsbreite von 2,8 eV der K-Bande als Maß für die Ausdehnung dieses Bereichs, so zeigt sich, daß Theorie und Experiment zu vergleichbaren Werten führen.

Bei der L-Bande ist das auffallendste Strukturmerkmal die linienhafte Intensitätsverteilung auf der niederenergetischen Seite. Die Halbwertsbreite dieser "Linie" beträgt 2,4 eV. Dieser Bereich großer Intensität entspricht der energetisch am tiefsten liegenden, etwa 2 eV breiten Zone des Valenzbandes, in der nach MATTHEISS hauptsächlich Si s-artige Zustände vorhanden sind.

Nimmt man an, daß die Dichte der Si s- und Si p-artigen Zustände in der Mitte der beiden diskutierten Teilbereiche jeweils am größten ist, so ergibt sich für den Abstand der Maxima ein Wert von etwa 5,3 eV. Für den Abstand der Hauptmaxima von K- und L-Bande erhält man den gleichen Wert.

Die aus der Theorie folgende Aufteilung der Si s-, p- und d-Elektronen innerhalb des Valenzbandes wird also durch die Struktur der Si K- und Si L-Bande bestätigt.

Die Energielücke

Wie bereits erwähnt, ist die Energielücke innerhalb des Valenzbandes nach MATTHEISS annähernd 2,5 eV breit. In den Emissionsbanden ist die Energielücke infolge der Augerverbreiterung der Valenzbandniveaus jedoch nicht unmittelbar zu sehen.

Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit man in diesem speziellen Fall überhaupt aus den experimentellen Ergebnissen Schlüsse auf die Lage und Breite dieses Gaps ziehen kann. Auf der niederenergetischen Seite der K-Bande (Abb.11) wird die rasche Intensitätsabnahme von einer kleinen Schulter bei 1831,7 eV unterbrochen. Bei der L-Bande nimmt zwischen 90 und 95 eV die Intensität zunächst ziemlich rasch ab, durchläuft ein Minimum und erreicht dann bei 94,3 eV ein Nebenmaximum. Das Gap kann also nur im Energiebereich zwischen der Schulter der K-Bande und dem Nebenmaximum der L-Bande liegen. Für die Breite des Gaps ergibt sich somit eine obere Grenze von ungefähr 2,6 eV, jedoch dürfte dieser Wert noch etwas zu groß sein.

Die Breite des Valenzbandes

Bei linearer Extrapolation des Intensitätsabfalls auf der hoch- und niederenergetischen Seite der L-Bande erhält man für die gesamte Breite des Valenzbandes den Wert 12,2 eV. Dieser Wert ist aufgrund der Augerverbreiterung wahrscheinlich zu groß. Die theoretisch ermittelte Breite des Valenzbandes beträgt etwa 11,5 eV.

Abschließende Betrachtung

Wie die vorausgegangene Diskussion zeigte, sind die wesentlichen Strukturmerkmale der K- und L-Bande des Siliciums in V_3Si in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von MATTHEISS. Das heißt jedoch nicht, daß aus der K- und der L-Bande des Siliciums allein der gesamte Aufbau des Valenzbandes von V_3Si erschlossen werden kann. Weitere

Information würde man aus den entsprechenden Emissionsbanden des Vanadiums erhalten. So gibt beispielsweise die V $L\alpha$ -Bande Auskunft über die V 3d-Elektronen, die nach MATTHEISS die Niveaus im oberen Drittel des Valenzbandes zu mehr als 50% besetzen.

Über Messungen der V $L\alpha$ - und der V $K\beta_5$ -Bande von V_3Si berichten NEMNONOV et al. (57). Mit Hilfe der von MATTHEISS berechneten Struktur des Valenzbandes konnten die Autoren ihre experimentellen Ergebnisse im wesentlichen deuten.

Neuerdings haben KURMAEV und NEMNONOV (58) aus den Intensitätsverteilungen der Si K- und der Si L- sowie der V $K\beta_5$ - und der V $L\alpha$ -Bande von V_3Si die Zustandsdichte $N(E)$ konstruiert, indem sie die Banden in der aufgeführten Reihenfolge im Intensitätsverhältnis 2:2:3:12 überlagerten. Da jedoch bisher keine genauen Angaben über die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Röntgenübergänge vorliegen, dürfte ein solches Verfahren mit großen Unsicherheiten behaftet sein.

c) Cr_3Si und Mo_3Si

Wie schon in Abschnitt a) hervorgehoben wurde, stimmen die K- und die L-Bande des Siliciums in Cr_3Si und Mo_3Si bezüglich der Form weitgehend mit den entsprechenden Banden von V_3Si überein. Außerdem ergeben sich für die energetische Lage des Hauptmaximums von K- bzw. L-Bande, ebenso wie für die Breite der L-Bande, innerhalb der Fehlergrenzen bei allen drei Verbindungen die gleichen Werte (siehe Tab.6).

Man kann daher annehmen, daß bei Cr_3Si und Mo_3Si die Verteilung der Si s-, p- und d-artigen Zustände im Valenzband ähnlich ist wie bei V_3Si . Für die Deutung der in Abb.11 dargestellten Spektren von Cr_3Si und Mo_3Si gilt im wesentlichen das, was schon im Falle von V_3Si gesagt wurde. Die folgende Diskussion beschränkt

sich daher auf die Erörterung kleinerer Unterschiede in den Intensitätsverteilungen.

Bei der Si K-Bande von Cr_3Si ist im Vergleich zu der von V_3Si die Schulter auf der niederenergetischen Seite verschwunden und außerdem die Halbwertsbreite um ungefähr 0,5 eV größer. Bei der Si L-Bande von Cr_3Si ist gegenüber V_3Si das auf das Hauptmaximum folgende erste Nebenmaximum um ca. 0,5 eV in Richtung kleinerer Photonenenergien verschoben. Die Änderungen dieser Strukturmerkmale deuten darauf hin, daß bei Cr_3Si die Energielücke schmaler ist als bei V_3Si . Für eine Verkleinerung der Energielücke sprechen auch die Untersuchungen von NEMNOV und KURMAEV (59) an der Cr K_{β_5} - und an der V K_{β_5} -Bande von Cr_3Si bzw. V_3Si .

Bei der Si L-Bande von Mo_3Si ist die Halbwertsbreite der bei 90 eV liegenden, linienförmigen Teilbande um 0,3 bis 0,4 eV kleiner als bei V_3Si . Gegenüber V_3Si dürfte damit bei Mo_3Si die Breite des unteren Teilbandes größenordnungsmäßig um diesen Betrag kleiner sein.

d) Mn_3Si und Fe_3Si

Aus der Tatsache, daß die in Abb.12 dargestellten Si K- und Si L-Banden von Mn_3Si und Fe_3Si einen ähnlichen Intensitätsverlauf zeigen wie die entsprechenden Banden von V_3Si , Cr_3Si und Mo_3Si , folgt, daß man sich die Verteilung der Si s-, p- und d-artigen Zustände im Valenzband bei Mn_3Si und Fe_3Si ähnlich vorzustellen hat wie bei den B-W-Phasen.

Auch bei Mn_3Si und Fe_3Si besetzen die Si s-Elektronen hauptsächlich die Niveaus einer etwa 2,5 bis 3 eV breiten Energiezone am unteren Bandenrand. Die Si p-Elektronen hingegen sind zum größten Teil in einem 4 bis 5 eV breiten Bereich in der oberen Hälfte des Va-

lenzbandes konzentriert. Die Mitten der beiden Bereiche sind entsprechend dem Abstand der Hauptmaxima von K- und L-Bande etwa 5 eV voneinander entfernt.

Die in Tab.6 zusammengestellten Werte für die Breite der L-Bande des Siliciums in den fünf Me_3Si -Verbindungen zeigen, daß die Breite des Valenzbandes bei Mn_3Si und Fe_3Si mit 13,3 eV um etwa 1 eV größer ist als bei den anderen Verbindungen. Der Wert von 13,3 eV dürfte jedoch auch hier infolge des Augereffekts etwas zu groß sein.

3. Er_3Si_5 und intermetallische Verbindungen vom Typus MeSi_2

In diesem Abschnitt wird über Messungen der K- und der L-Bande des Siliciums in intermetallischen Phasen MeSi_2 (Me = Y, Gd, Ti, Nb und Mo) und in Er_3Si_5 berichtet. Die Verbindung YSi_2 lag dabei in zwei Modifikationen vor.

a) Er_3Si_5 , YSi_2 und GdSi_2

Abb.13 zeigt die K- und die L-Bande des Siliciums in Er_3Si_5 , GdSi_2 und in der ThSi_2 -Modifikation von YSi_2 . Die L-Banden der drei Verbindungen weisen eine sehr ähnliche Intensitätsverteilung auf. Die Banden unterscheiden sich lediglich durch kleine Änderungen in der Feinstruktur auf der hochenergetischen Seite. Auch die K-Banden stimmen in ihrer Form im großen und ganzen überein, wenn auch hier von Bande zu Bande etwas größere Abweichungen auftreten als bei den L-Banden. So ist das bei ca. 1831,5 eV liegende Maximum von Si KB bei Er_3Si_5 und GdSi_2 klar zu erkennen, bei YSi_2 jedoch nur in Form einer Schulter angedeutet. Außerdem unterscheiden sich die K-Banden bezüglich der Feinstruktur im Bereich des Hauptmaximums.

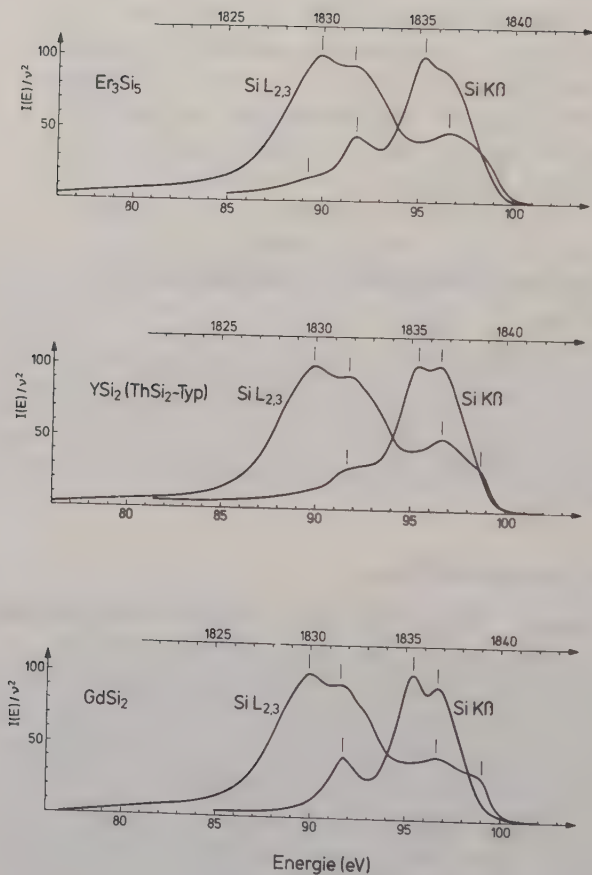


Abb.13. Die K- und die L-Bande des Siliciums in Er_3Si_5 , YSi_2 (ThSi₂-Typ) und GdSi_2 .

Wie schon bei der Diskussion der Lage von Si K α erwähnt wurde, ist bei diesen drei Verbindungen die nächste Umgebung eines Siliciumatoms jeweils sehr ähnlich aufgebaut. In Er₃Si₅ und YSi₂ (ThSi₂-Typ) befindet sich das Siliciumatom in der Mitte eines gleichseitigen Dreiecks, dessen Ecken ebenfalls mit Siliciumatomen besetzt sind. Das zentrale Siliciumatom ist in einem größeren Abstand noch äquidistant von sechs Metallatomen umgeben. Auch bei GdSi₂ entspricht die Anordnung der Nachbaratome weitgehend der eben geschilderten. Auf die Verknüpfung der Siliciumatome untereinander - bei Er₃Si₅ ergeben sich ebene Schichten, bei YSi₂ und GdSi₂ erhält man nach LAVES (37) eine Art dreidimensionaler Graphitstruktur - wurde schon früher eingegangen.

Wie Abb.13 zeigt, spiegelt sich der ähnliche Aufbau der näheren Umgebung eines Siliciumatoms in Er₃Si₅, YSi₂ und GdSi₂ in den Emissionsbanden wider. Die unterschiedliche Fernordnung der Siliciumatome macht sich höchstens in der Form einzelner Strukturdetails bemerkbar.

Die Si L-Banden und mit Einschränkungen auch die Si K-Banden dieser Verbindungen ähneln in ihrem Intensitätsverlauf den entsprechenden Banden des kristallinen Siliciums. Die Verteilung der Si s-, p- und d-artigen Zustände im Valenzband wird also beim Übergang vom Element zu einer der drei intermetallischen Phasen nicht wesentlich geändert. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß in diesen intermetallischen Phasen aufgrund der Dreierkoordination der Siliciumatome untereinander ausgeprägte kovalente Bindungsanteile vorhanden sind.

Die Breite der L-Banden ist in Tab.7 zusammengestellt. Der mittlere Fehler beträgt dabei $\pm 0,3$ bis $\pm 0,4$ eV. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen diese Werte mit dem für die L-Bande des Elements gefundenen

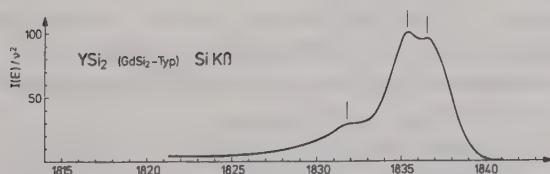
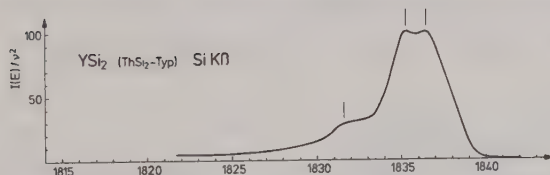
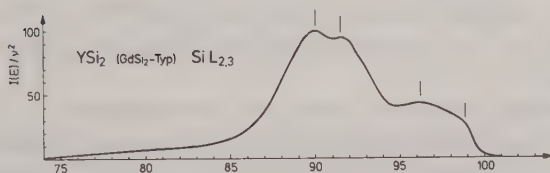
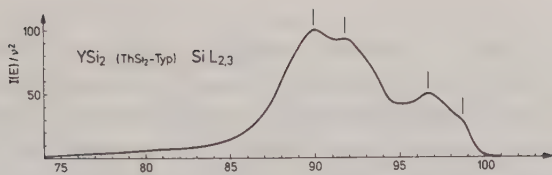
Tabelle 7

Breite der L-Bande sowie Lage des Hauptmaximums der K- und der L-Bande des Siliciums in intermetallischen Verbindungen (in eV)

Verbindung	Breite der $L_{2,3}$ -Bande	Lage des Hauptmaximums	
		Si K β	Si $L_{2,3}$
Er_3Si_5	14,4	1835,3	89,8 ₅
YSi_2 (ThSi ₂ -Typ)	13,9	1835,3 ₅	89,8 ₅
YSi_2 (GdSi ₂ -Typ)	14,1	1835,3	90,0
GdSi ₂	14,0	1835,4	89,9
TiSi ₂	14,4	1836,9	92,1
NbSi ₂	14,6	1836,9	91,7
MoSi ₂	14,6	1837,2 ₅	90,4

Wert von 14,2 eV überein. Die energetische Ausdehnung der K-Banden läßt sich wegen des langsamen Intensitätsabfalls auf der niederenergetischen Seite nur mit großen Unsicherheiten festlegen; auf die Angabe einer Bandenbreite wurde daher verzichtet. Die in Tab.7 ebenfalls angegebenen Werte für die energetische Lage der Hauptmaxima von K- und L-Bande (mittlerer Fehler $\pm 0,1$ bis $\pm 0,2$ eV) werden in Abschnitt c) diskutiert.

Bei YSi_2 wurde neben der ThSi₂-Modifikation (tetragonal) auch die GdSi₂-Modifikation untersucht, die nach SCHUBERT (60) eine leicht orthorhombisch verzerrte ThSi₂-Struktur aufweist. Da die zwei Modifikationen strukturell sehr nahe miteinander verwandt sind,



Energie (eV)

Abb.14. Die K- und die L-Bande des Siliciums im ThSi₂- und GdSi₂-Typ von YSi₂.

wird man lediglich kleine Unterschiede in den Intensitätsverteilungen der Emissionsbanden erwarten können.

In Abb.14 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Im Intensitätsverlauf der L-Banden ergeben sich auf der hochenergetischen Seite kleine Abweichungen, die eindeutig außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Für die Breite der L-Banden erhält man innerhalb der Meßgenauigkeit jeweils den gleichen Wert (siehe Tab.7). Außerdem beobachtet man, daß die Si L-Bande der GdSi_2 -Modifikation von YSi_2 fast völlig mit der von GdSi_2 übereinstimmt.

Die K-Banden weisen bis auf die unterschiedliche Feinstruktur im Energiebereich um 1836 eV eine nahezu identische Intensitätsverteilung auf. Im Vergleich zur Si K-Bande von GdSi_2 ist bei YSi_2 (GdSi_2 -Typ) das auf der niederenergetischen Seite liegende Maximum sowie die Feinstruktur im Bandenmaximum nicht so deutlich ausgeprägt.

b) TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 -

Abb.15 zeigt die K- und die L-Bande des Siliciums in TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 . Bei MoSi_2 überlagert sich der Si L-Bande im Energiebereich um 96 eV die Strahlung der Mo $M\gamma$ -Linie in zweiter Ordnung, deren Intensität im Linienmaximum 15% der Intensität der L-Bande beiträgt. Die Korrektur der L-Bande erfolgte in der gleichen Weise wie bei Mo_3Si .

Für die Si L-Bande von TiSi_2 liegt bereits eine Untersuchung von HAYASI und KIYONO (48) vor. Im Vergleich zur eigenen Messung ist dabei die Intensität im hochenergetischen Teil der Bande um etwa 25% zu hoch. Da HAYASI und KIYONO das Spektrum auf photographischem Wege registrierten, dürfte diese Abweichung auf eine Überbelichtung des Films zurückzuführen sein (vgl. dazu (52)). Ansonsten stimmen die beiden Messungen befriedigend überein.

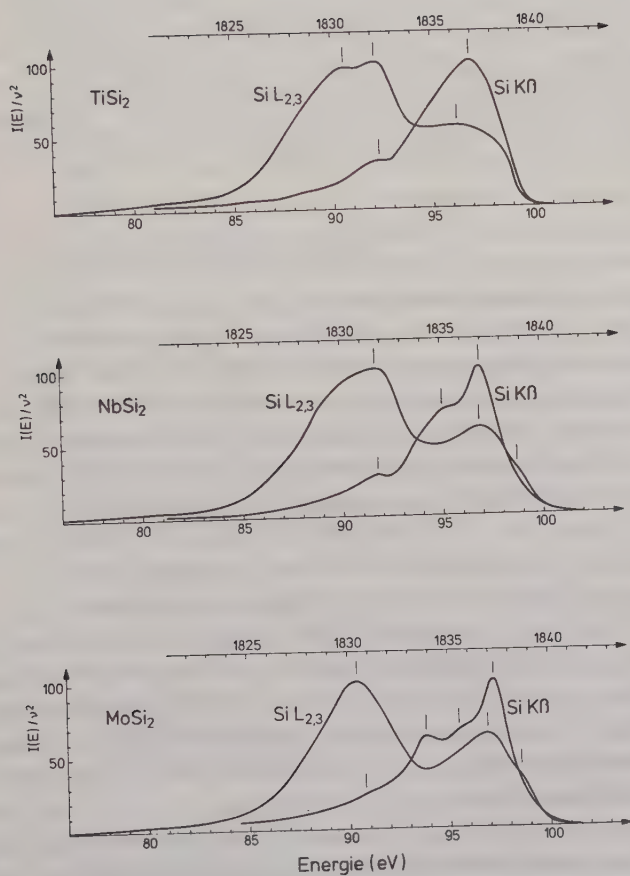


Abb.15. Die K- und die L-Bande des Siliciums in TiSi₂, NbSi₂ und MoSi₂.

Wie schon an früherer Stelle (vgl. S.33) hingewiesen wurde, ist der kristallographische Aufbau der oben genannten Verbindungen, bei denen ein Siliciumatom jeweils von fünf Silicium- und fünf Metallatomen umgeben ist, sehr ähnlich. Die Emissionsbanden der drei Verbindungen zeigen zwar keine so großen Ähnlichkeiten untereinander wie bei Er_3Si_5 , YSi_2 und GdSi_2 (Abb.13), doch lassen sich auch bei TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 gemeinsame Züge in der Form von Si $L_{2,3}$ und mit Einschränkungen auch von Si K β feststellen (Abb.15).

Die charakteristische Form der L-Bande ist bei allen drei Verbindungen ziemlich ähnlich. Die Breite der Bande beträgt im Mittel 14,5 eV (Tab.7), der Kurvenverlauf ist verhältnismäßig stark abgerundet und wird durch ein Minimum bei ca. 94 eV in zwei Bereiche verschieden großer Intensität aufgeteilt, wobei die Intensität auf der hochenergetischen Seite etwa 60% des Maximalwertes erreicht. Zwischen 80 und 90 eV sowie zwischen 98 und 100 eV stimmt der Verlauf der L-Bande bei allen drei Verbindungen annähernd überein. Im mittleren Teil der einzelnen Banden ist ein systematischer Gang im Intensitätsverlauf festzustellen. Das bei etwa 94 eV liegende Minimum tritt in der Reihenfolge TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 immer deutlicher hervor, außerdem verschiebt sich der auf das Minimum folgende Intensitätsanstieg zum Hauptmaximum nach kleineren Photonenenergien.

Die Struktur der K-Bande variiert von Verbindung zu Verbindung zwar etwas stärker als die der L-Bande, doch bestehen auch hier Gemeinsamkeiten in der Form von Si K β . Innerhalb der Fehlergrenzen bleibt die Lage des Maximums unverändert, ferner ändern sich der Intensitätsanstieg auf der hochenergetischen Seite sowie der Kurvenverlauf zwischen 1825 und 1832 eV nur unwesentlich. Wie bei der L-Bande unterliegt jedoch der mittlere Bereich der K-Bande bei den verschiedenen

Verbindungen systematischen Formänderungen. Die Intensitätsverteilung von Si K β ist in diesem Energiebereich bei TiSi₂ annähernd linear, bei NbSi₂ kommt es zur Ausbildung einer Schulter bei 1835 eV, und bei MoSi₂ beobachtet man bei 1834 eV ein ausgeprägtes Nebenmaximum. Die Schulter bzw. das Nebenmaximum fallen mit dem Minimum bei der entsprechenden L-Bande zusammen.

c) Vergleichende Betrachtungen

In den vorausgegangenen Abschnitten a) und b) wurde gezeigt, daß die Emissionsbanden von Verbindungen, in denen die unmittelbare Umgebung eines emittierenden Atoms ähnlich aufgebaut ist, ebenfalls eine ähnliche Intensitätsverteilung aufweisen. Im folgenden sollen nun der kristallographische Aufbau sowie die Emissionsbanden beider Verbindungsgruppen miteinander verglichen werden.

Wie schon erwähnt, ist bei Er₃Si₅, YSi₂ und GdSi₂ die nächste Umgebung eines Siliciumatoms wesentlich anders aufgebaut als bei TiSi₂, NbSi₂ und MoSi₂. Während bei den zuerst genannten Verbindungen jedes Siliciumatom unmittelbar von drei weiteren Siliciumatomen umgeben ist und die Metallatome beträchtlich weiter entfernt sind, sind bei TiSi₂ und NbSi₂ fünf Silicium- und fünf Metallatome näherungsweise, bei MoSi₂ sogar exakt gleich weit vom zentralen Siliciumatom entfernt. Im ersten Fall sind also die Siliciumatome vorwiegend kovalent gebunden, während im zweiten Fall nach ARONSSON et al.(15) der Einbau der Siliciumatome in das Kristallgitter auf das metallische Verhalten der Siliciumatome in diesen Phasen hinweist. Die unterschiedliche Wirkungssphäre der Siliciumatome in den beiden Verbindungsgruppen kommt auch in den dazugehörigen Emissionsbanden zum Ausdruck.

Die Si K- und die Si L-Banden von TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 weichen hinsichtlich ihrer Intensitätsverteilung in ganz charakteristischer Weise von den entsprechenden Banden der Verbindungen Er_3Si_5 , YSi_2 und GdSi_2 ab (Abb.13 und 15). Dies erkennt man z.B. an der Form der Spektren im Bereich großer Intensität und an der energetischen Lage des jeweiligen Hauptmaximums. Das Hauptmaximum der K-Bande ist bei TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 um etwa 1,6 bis 2,0 eV nach höheren Photonenenergien verschoben als bei Er_3Si_5 , YSi_2 ⁺⁾ und GdSi_2 . Auch bei den entsprechenden L-Banden ist mit Ausnahme von MoSi_2 eine analoge Verschiebung des Hauptmaximums zu beobachten (Tab.7).

Ein weiterer Unterschied zwischen den Emissionsbanden von Er_3Si_5 , YSi_2 und GdSi_2 und denen von TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 besteht darin, daß bei den zuletzt genannten Verbindungen die L-Bande im großen und ganzen einen abgerundeteren Kurvenverlauf aufweist. Bei TiSi_2 , NbSi_2 und MoSi_2 ist außerdem die Halbwertsbreite der K-Bande um 0,5 bis 1 eV größer als bei den übrigen Verbindungen.

⁺⁾ Aufgrund eines Vergleichs der Si K-Banden beider Modifikationen von YSi_2 (Abb.14) ist es naheliegend, bei der K-Bande der ThSi_2 -Modifikation das bei 1835,3 eV liegende Maximum als Hauptmaximum anzusehen.

Anhang

1. Die $L_1L_{2,3}$ -Linie von kristallinem Silicium

Im Röntgenemissionsspektrum der Elemente der dritten Periode beobachtet man neben den $K\alpha$ -Linien noch eine weitere Diagrammlinie, an der nur innere Niveaus beteiligt sind: die sehr schwache $L_1L_{2,3}$ -Linie, die den Übergängen $L_1 \rightarrow L_2$ und $L_1 \rightarrow L_3$ entspricht.

Untersuchungen des $L_1L_{2,3}$ -Röntgenüberganges liegen bis jetzt nur von den Elementen Na, Mg und Al vor. Die Si $L_1L_{2,3}$ -Linie ist wegen ihrer geringen Intensität schwierig zu messen. Da aber die $L_1L_{2,3}$ -Linie bei den Elementen der dritten Periode die Möglichkeit bietet, allein aus Röntgenübergängen Energie und Breite des L_1 -Niveaus zu bestimmen, schien es wünschenswert, auch die Si $L_1L_{2,3}$ -Linie näher zu untersuchen.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit dem schon beschriebenen Konkavgitterspektrographen und unter ähnlichen Betriebsbedingungen wie bei den anderen Messungen durchgeführt (Anregungsspannung 2,5 kV; Emissionsstrom 3...4 mA; Druck in der Röntgenröhre $2 \cdot 10^{-8}$ Torr).

Ergebnisse und Diskussion

In Abb.16 ist eine punktweise Messung der Si $L_1L_{2,3}$ -Linie abgebildet. Neben der punktweisen Registrierung wurde die Linie auch in Form von Schreiberkurven aufgenommen. Die Intensität des $L_1L_{2,3}$ -Überganges betrug im Linienmaximum etwa 300 Imp./min, wobei jedoch ca. 200 Imp./min der Untergrundstrahlung zugerechnet werden müssen. Die Intensität im Maximum der $L_1L_{2,3}$ -Linie

beträgt etwa 3%o der Intensität des Hauptmaximums der L-Emissionsbande.

Zur Auswertung wurden 4 Aufnahmen herangezogen. Das Ergebnis ist in Abb.17 dargestellt (ausgezogene Kurve). Das Maximum liegt bei $241,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ entsprechend $51,32 \pm 0,03 \text{ eV}$. Man erhält eine nach längeren Wellenlängen hin asymmetrische Linie, in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß

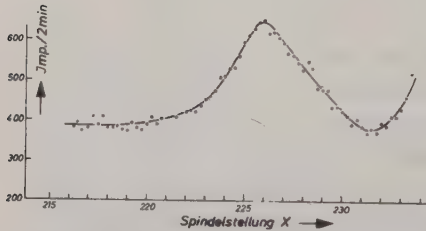


Abb.16. Punktweise aufgenommene $L_1L_{2,3}$ -Linie von Silicium.

sich die Linie aus einer L_1L_3 - und einer schwächeren L_1L_2 -Komponente zusammensetzt.

Es lag deshalb nahe, die asymmetrische Linie in zwei symmetrische Komponenten zu zerlegen. Das dabei verwendete Verfahren ist schon bei der Zerlegung des $K\alpha$ -Dubletts von kristallinem Silicium beschrieben worden.

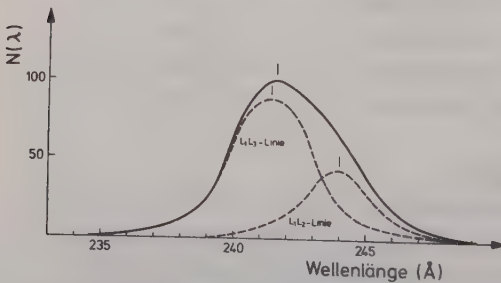


Abb.17. Zerlegung der $Si L_1L_{2,3}$ -Linie in zwei symmetrische Komponenten.

Die in Abb.17 gestrichelt eingezeichneten Kurven zeigen das Ergebnis dieser Zerlegung. Man erhält zwei Linien, wobei das Maximum der L_1L_3 -Linie gegenüber dem Maximum der gemessenen $L_1L_{2,3}$ -Linie um etwa $0,2 \text{ \AA}$

Tabelle 8

Wellenlänge, energetische Lage und Halbwertsbreite der L_1L_2 - und der L_1L_3 -Linie von Silicium.

	L_1L_2 -Linie		L_1L_3 -Linie	
	(Å)	(eV)	(Å)	(eV)
Wellenlänge bzw. energetische Lage	244,0 $\pm 0,3$	50,81 $\pm 0,05$	241,4 $\pm 0,2$	51,36 $\pm 0,04$
gemessene Halbwertsbreite	3,0 $\pm 0,3$	0,64 $\pm 0,06$	3,6 $\pm 0,2$	0,76 $\pm 0,05$
wahre Halbwertsbreite	2,9 $\pm 0,3$	0,62 $\pm 0,07$	3,5 $\pm 0,3$	0,74 $\pm 0,06$

nach kleineren Wellenlängen verschoben ist.

Neben den Halbwertsbreiten g der in Abb.17 dargestellten L_1L_2 - und L_1L_3 -Linie wurden noch die wahren Halbwertsbreiten w ermittelt, wobei für die natürliche Form der beiden Linien jeweils eine Lorentzverteilung angenommen wurde. In Tab.8 sind die Werte für die gemessene und die wahre Halbwertsbreite sowie für die Wellenlängen zusammengefaßt.

Die Energieniveaus L_2 und L_3 des Siliciums sind ungefähr 0,05...0,10 eV breit (22,26). Da sich die Breite einer Röntgenlinie additiv aus den Breiten der bei dem Röntgenübergang beteiligten Niveaus zusammensetzt, erhält man zusammen mit der Halbwertsbreite w der L_1L_2 - bzw. L_1L_3 -Linie für die Breite des Si L_1 -Niveaus einen mittleren Wert von $0,60 \pm 0,10$ eV. Die Lebensdauer eines im L_2 - bzw. L_3 -Niveau angeregten Siliciumatoms ist also gegenüber einem im L_1 -Niveau angeregten Siliciumatom ungefähr zehnmal so groß.

In dem von BEARDEN und BURR (61) angegebenen Energieniveauschema ist die Energie des L_3 -Niveaus von Silicium

mit $98,9 \pm 0,4$ eV angegeben, wobei das Fermi-Niveau als Nullpunkt der Energieskala gewählt wurde. Zusammen mit der Energie des L_1L_3 -Röntgenüberganges ergibt sich damit für die Energie des L_1 -Niveaus ein Wert von $150,25 \pm 0,45$ eV. BEARDEN und BURR geben einen Wert von 152 eV an, der allerdings nicht auf experimentellen Daten, sondern lediglich auf Abschätzungen beruht und sicher zu groß ist.

2. Die L_1L_3 -Linien der Elemente 11 Na bis 15 P

Im Rahmen seiner Dissertation wurden von NEDDERMEYER (45) mit dem auch vom Verfasser benutzten Konkavgitterspektrographen die $L_1L_{2,3}$ -Linien von Mg und Al aufgenommen und die energetische Lage der Maxima dieser Linien bestimmt. Es liegt daher nahe, die für die Elemente Mg, Al und Si unter fast gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate miteinander zu vergleichen, um gegebenenfalls auch für die benachbarten Elemente Na und P entsprechende Energiewerte zu gewinnen.

In Abb.18 ist die energetische Lage E der L_1L_3 -Linie als Funktion der Ordnungszahl Z aufgetragen. Die Kreuze stellen Ergebnisse von NEDDERMEYER (Mg, Al) bzw. eigene Messungen (Si) dar. Die von NEDDERMEYER angegebenen Werte beziehen sich auf das Maximum der $L_1L_{2,3}$ -Linie. Diese Werte dürften sich jedoch von den auf das Maximum der L_1L_3 -Linie bezogenen Werten höchstens um 0,05 eV unterscheiden. Zum Vergleich sind auch die den Tabellen von BEARDEN und BURR (61) entnommenen Werte in die Abbildung eingetragen.

Die in Abb.18 eingezeichnete Gerade wurde durch Ausgleichsrechnung aus den drei durch Kreuze gekennzeichneten Meßwerten gewonnen und kann durch den Ausdruck

Tabelle 9

Die energetische Lage der L_1L_3 -Linien von 11 Na bis 15 P

Element					Autor
Na	Mg	Al	Si	P	
32,99 $\pm 0,12$	37,80 $\pm 0,28$	44,50 $\pm 0,28$	53,1	54,7	BEARDEN und BURR (61)
	38,93 $\pm 0,05$	45,1 $\pm 0,1$			NEDDERMEYER (45)
32,7			51,36 $\pm 0,04$	57,55	eigene Messung bzw. extrapo- lierte Werte

$$E \text{ (eV)} = 6,21 \cdot Z - 35,59 \quad (17)$$

beschrieben werden. Die Abweichung der aus Gleichung (17) ermittelten Energiewerte von den Meßwerten beträgt maximal $\pm 0,05$ eV. Wie man in Abb.18 sieht, streuen die

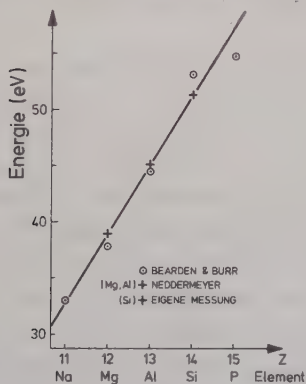


Abb.18. Die Energiewerte der L_1L_3 -Linien von 11 Na bis 15 P.

von BEARDEN und BURR angegebenen Werte mehr oder weniger stark um die Gerade.

Mit Hilfe der Ausgleichsgeraden können durch Extrapolation auch bei den Elementen Na und P die Energiewerte für die L_1L_3 -Linie ermittelt werden. Man erhält für Na und P die Werte 32,7 bzw. 57,55 eV. Die $P L_1L_3$ -Linie fällt mit der 2. Ordnung der $P L_{2,3}$ -Emissionsbande zusammen, so daß die

L_1L_3 -Linie nur sehr schwer, möglicherweise überhaupt nicht vermessen werden kann.

In Tab.9 sind die Werte für die energetische Lage der L_1L_3 -Linie der Elemente 11 Na bis 15 P zusammengestellt. Wie die Tabelle zeigt, sind die von BEARDEN und BURR für Si und P angegebenen Werte gegenüber den eigenen Ergebnissen um etwa 2 bzw. 3 eV zu groß. Diese Unterschiede dürften darauf zurückzuführen sein, daß die genannten Autoren bei diesen Linien - ebenso wie bei den Energiewerten der L_1 -Niveaus von Si und P - nur auf geschätzte Werte zurückgreifen konnten.

Zusammenfassung

Es wurden die $K\alpha$ -Linien, die $K\beta$ - und die L-Emissionsbande des Siliciums in elementarer kristalliner Form und in mehreren intermetallischen Phasen gemessen. Für das Element wurden ferner die $L_1L_{2,3}$ -Linie und die Satelliten der L-Bande (Plasmonsatellit und hochenergetischer Satellit) aufgenommen.

Die Messungen der K-Spektren wurden mit einem Spektrographen vom Johann-Typ, die der L-Spektren mit einem Konkavgitterspektrographen durchgeführt. Die K-Spektren wurden in Fluoreszenz, die L-Spektren primär erregt. Die Registrierung der Spektren erfolgte in beiden Fällen auf photoelektrischem Wege.

Eine genaue Untersuchung ergab, daß die Fensterkurve des Johann-Spektrographen einer Gaußverteilung entspricht; die Halbwertsbreite beträgt 0,35 eV im Bereich von Si $K\alpha$ und 0,45 eV im Bereich von Si $K\beta$. Auch die Fensterkurve des Konkavgitterspektrographen kann durch eine Gaußverteilung approximiert werden (23); die Halbwertsbreite wurde im Bereich von Si $L_{2,3}$ zu 0,35 eV bestimmt.

Das $K\alpha$ -Dublett von kristallinem Silicium wurde mit Hilfe eines Iterationsverfahrens in seine beiden Komponenten zerlegt. Die Wellenlängenwerte von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den in den Tabellen von BEARDEN (10) angegebenen Werten überein.

Bei den intermetallischen Phasen Er_3Si_5 , $MeSi_2$ (Me = Y, Gd, Ti, Nb, Mo) und Me_3Si (Me = V, Cr, Mo, Mn, Fe) ist das Si $K\alpha$ -Dublett kurzwelliger als das Dublett des Elements, was auf die metallischen Bindungskräfte in den genannten Phasen hinweist. Die Verschiebungen $\Delta\lambda_n$ liegen zwischen 0,08 XE (Er_3Si_5) und 0,80 XE (Fe_3Si und Mo_3Si). Die relativ geringe Verschiebung von 0,1 bis 0,2 XE bei Er_3Si_5 , YSi_2 und

GdSi_2 zeigt, daß hier im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Verbindungen noch ausgeprägte kovalente Bindungen zwischen den Siliciumatomen vorhanden sind.

Die K- und die L-Bande des kristallinen Siliciums stimmen gut mit den von KLIMA (5) berechneten Intensitätsverteilungen überein. Daraus folgt, daß das Ein-Elektronenmodell in Verbindung mit einer semiempirischen Berücksichtigung des Augereffekts im Valenzband die Struktur der Emissionsbanden in befriedigender Weise erklärt. Anhand der von KLIMA (6) ebenfalls berechneten Zustandsdichte konnte die Form der Emissionsbanden im Hinblick auf die Struktur des Valenzbandes diskutiert werden.

Die K- und die L-Bande des Siliciums in V_3Si lassen sich im Zusammenhang mit einer Bandberechnung von MATTHEISS (7) diskutieren. Die wichtigsten Strukturmerkmale der beiden Banden sowie die aus den Spektren ermittelte Breite des Valenzbandes sind in Einklang mit den Ergebnissen der Bandberechnung.

Eine weitgehend analoge Intensitätsverteilung wie für die Banden von V_3Si ergibt sich für die Banden der isotypen Verbindungen Cr_3Si und Mo_3Si (B-W-Typ). Die für V_3Si diskutierten Eigenschaften des Valenzbandes treffen daher im wesentlichen auch für Cr_3Si und Mo_3Si zu.

In den im Fe_3Si -Typ kristallisierenden Phasen Mn_3Si und Fe_3Si sind die Siliciumatome in ähnlicher Weise zwischen den Metallatomen eingelagert wie bei den oben genannten Me_3Si -Phasen. Die Emissionsbanden des Siliciums in Mn_3Si und Fe_3Si zeigen ebenfalls große Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Banden der B-W-Phasen. Daraus kann man schließen, daß die elektronischen Eigenschaften der Siliciumatome in Mn_3Si und Fe_3Si weitgehend denen in den B-W-Phasen entsprechen.

Bei Er_3Si_5 , YSi_2 und GdSi_2 ist die Intensitätsverteilung der K- und L-Bande des Siliciums jeweils ziemlich

Ähnlich. Das gleiche gilt im großen und ganzen auch für die Emissionsbanden der Gruppe von MoSi_2 , NbSi_2 und TiSi_2 . Die beiden Gruppen sind durch eine jeweils charakteristische Form der Emissionsbanden gekennzeichnet, entsprechend der Tatsache, daß sich die beiden Gruppen in bezug auf die unmittelbare Umgebung eines Siliciumatoms voneinander unterscheiden. Bei den zuerst genannten Verbindungen sind die nächstgelegenen Gitterbausteine eines Siliciumatoms drei weitere Siliciumatome, bei MoSi_2 , NbSi_2 und TiSi_2 dagegen fünf Silicium- und fünf Metallatome.

Die Verbindung YSi_2 wurde in zwei Modifikationen (α - ThSi_2 - und α - GdSi_2 -Typ), die strukturell sehr nahe miteinander verwandt sind, untersucht. Während die Si K-Banden der beiden Modifikationen nahezu identisch sind, weisen die Si L-Banden kleine, jedoch reelle Unterschiede auf.

Bei dem hochenergetischen Satelliten der L-Bande des kristallinen Siliciums wurde im Gegensatz zu den Messungen anderer Autoren (20,48) eine sehr strukturierte Intensitätsverteilung beobachtet. Die Form des Spektrums stimmt weitgehend mit der der L-Bande überein. Dies deutet darauf hin, daß die Struktur der L-Bande durch die Leerstelle in der L-Schale nur unwesentlich beeinflusst wird. Auch der Plasmonsatellit konnte eindeutig nachgewiesen werden.

Schließlich wurde erstmals die $L_1L_{2,3}$ -Linie des kristallinen Siliciums beobachtet. Daraus ergibt sich, daß die Breite des L_1 -Niveaus etwa um den Faktor zehn größer ist als die des L_2 - bzw. des L_3 -Niveaus. Der von BEARDEN und BURR (61) angegebene Wert für die Energie des L_1 -Niveaus ist nach den vorliegenden Messungen um ca. 2 eV zu groß.

Literaturverzeichnis

- (1) BENNETT, L.H. (Herausgeber): Proc. 3rd IMR Symposium
Electronic Density of States, Nat. Bur. Stand. (U.S.),
Spec. Publ. 323 (1971)
- (2) FABIAN, D.J. (Herausgeber): Soft X-Ray Band Spectra.
London-New York: Academic Press (1968)
- (3) KRÄMER, H.: Diss. Univ. München (1960)
- (4) WIECH, G.: Z. Physik 207, 428 (1967)
- (5) KLIMA, J.: J. Phys. C-Solid State Physics 3, 70 (1970)
- (6) KLIMA, J.: unveröffentlicht, private Mitteilung
an G. WIECH
- (7) MATTHEISS, L.F.: Phys. Rev. 138, 112 (1965)
- (8) LÄUGER, K.: Diss. Univ. München (1968)
- (9) WIECH, G.: Diss. Univ. München (1964)
- (10) BEARDEN, J.A.: X-Ray Wavelengths, Oak Ridge Tennessee:
US Atomic Energy Commission (1964)
- (11) SANDSTRÖM, A.E.: Handbuch der Physik, Bd. XXX.
Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer (1957)
- (12) WIDERA, F.: Diplomarbeit, Univ. München (1971)
- (13) KERZENDORF, W.: Diplomarbeit, Univ. München (1971)
- (14) HOFFMANN, L., G. WIECH, und E. ZÖPF: Z. Physik 229, 131
(1969)
- (15) ARONSSON, B., T. LUNDSTRÖM, and S. RUNDQUIST: Borides,
Silicides and Phosphides. London: Methuen & Co Ltd;
New York: John Wiley & Sons Inc. (1965)
- (16) AITKEN, E.A.: Intermetallic Compounds, ed. by
J. H. WESTBROOK, S. 491. John Wiley & Sons, Inc. (1967)
- (17) HOFFMANN, L.: Diplomarbeit, Univ. München (1968)
- (18) DANNHÄUSER, G., und G. WIECH: Z. Physik 244, 415 (1971)
- (19) CRISP, R.S., and S. E. WILLIAMS: Phil. Mag. 5, 1205 (1960)
- (20) AITA, O., and T. SAGAWA: J. Phys. Soc. Japan 27, 164 (1969)
- (21) BROGREN, G.: Arkiv Fysik 22, 267 (1962)
- (22) SIEGBAHN, K., C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG,
K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK,
S. KARLSSON, L. LINDGREN, and B. LINBERG: Atomic,
Molecular and Solid State Structure Studied by
Means of Electron Spectroscopy, S. 38. Uppsala:
Almqvist and Wiksells Boktryck AB (1967)

- (23) DANNHÄUSER, G., und G. WIECH: Z. Physik 244, 429 (1971)
- (24) BROGREN, G.: Arkiv Fysik 23, 219 (1962)
- (25) BRACEWELL, R. N.: Australian J. Phys. 8, 200 (1955)
J. Opt. Soc. Amer. 45, 873 (1955)
- (26) SKINNER, H. W. B.: Phil. Trans. Roy. Soc. London A 239,
95 (1940)
- (27) Strukturberichte der Zeitschrift für Kristallographie, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig;
Johnson Reprint Corporation, New York und London.
Vol. 1 bis 8 für 1913 bis 1939. Structure Reports,
Oosthoek, Utrecht. Vol. 8 bis 26 für 1940 bis 1961.
- (28) WACHTER, M.: Zulassungsarbeit, Univ. München (1970)
- (29) RAMAN, A.: unveröffentlicht, private Mitteilung
- (30) LÄUGER, K.: J. Phys. Chem. Solids 32, 609 (1971)
- (31) FICHTER, M.: Dissertation, Univ. München (1966)
- (32) FAESSLER, A., und M. GOEHRING: Naturwiss. 39, 169 (1952)
und Z. Physik 142, 558 (1955)
- (33) FLEMBERG, H. K.: Z. Physik 96, 167 (1935)
- (34) JOHNSON, N. G.: Dissertation, Lund (1939)
- (35) NOWOTNY, H.: Electronic Structure and Alloy Chemistry
of the Transition Elements, ed. by P. A. BECK, S. 179
Interscience Publishers, John Wiley & Sons,
New York-London (1963)
- (36) RAMAN, A.: Z. für Metallkde. 58, 179 (1967)
- (37) LAVES, F.: Intermetallic Compounds, ed. by J. H. WESTBROOK,
S. 129. John Wiley & Sons, Inc. (1967)
- (38) DAWYDOW, A. S.: Quantenmechanik. VEB Deutscher Verlag
der Wissenschaften, Berlin (1967)
- (39) ALDER, B., S. FERNBACH, and M. ROTENBERG (Herausgeber):
Methods in Computational Physics, Vol. 8. Academic
Press: New York and London (1968).
Für MAPW-Verfahren siehe: BROSS, H.: Phys. kondens.
Mat. 3, 119 (1964)
- (40) GILAT, G., and L. J. RAUBENHEIMER: Phys. Rev. 144,
390 (1966)
- (41) SMRČKA, L.: Czech. J. Phys. B 21, 683 (1971)

- (42) STOTT, M.J., and N.H. MARCH: Soft X-Ray Band Spectra, ed. by D.J. FABIAN, S. 283. London-New York: Academic Press (1968)
- (43) NOZIÈRES, P., and C.T. DE DOMINICIS: Phys. Rev. 178, 1097 (1969)
- (44) GLICK, A.J., P. LONGE, and S.M. BOSE: Soft X-Ray Band Spectra, ed. by D.J. FABIAN, S. 319. London-New York: Academic Press (1968)
- (45) NEDDERMEYER, H.: Diss. Univ. München (1969)
- (46) BLOCHIN, M.A., and V.P. SACHENKO: Trans. Bull. Acad. Sci. USSR 24, 410 (1960)
- (47) WIECH, G.: Soft X-Ray Band Spectra, ed. by D.J. FABIAN, S. 59. London-New York: Academic Press (1968)
- (48) ERSHOV, O.A., and A.P. LUKIRSKII: Soviet Physics-Solid State 8, 1699 (1967)
- (49) FOMICHEV, V.A., and T.M. ZIMKINA: Fiz. Tverd. Tela 2, 1833 (1967)
- (50) HAYASI, Y., and S. KIYONO: III. International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Tokyo (1971)
- (51) DEMEKHIN, V.F., and M.A. BLOCHIN: Trans. Bull. Acad. phys. ser. 28, 733 (1964)
- (52) WIECH, G.: Z. Physik 193, 490 (1966)
- (53) CARDONA, M., and F.H. POLLAK: Phys. Rev. 142, 530 (1966)
- (54) WATSON, R.E., and A.J. FREEMAN: Phys. Rev. 123, 521 (1961) und Phys. Rev. 124, 1117 (1961)
- (55) MARTON, L., and L.B. LEDERER: Phys. Rev. 94, 203 (1954)
- (56) WIECH, G., and E. ZÖPF: International Conference on Band-Structure Spectroscopy of Metals and Alloys, University of Strathclyde, Glasgow (1971). Veröffentlichung im Druck.
- (57) NEMNONOV, S.A., E.Z. KURMAEV, V.I. MININ, V.G. ZYRYANOV, and I.A. BRYTOV: Fiz. metal. metalloved. 30, 659 (1970)
- (58) KURMAEV, E.Z., and S.A. NEMNONOV: Phys. stat. sol. (b) 43, K49 (1971)

- (59) NEMNONOV, S.A., and E.Z.KURMAEV: Phys.stat.sol. 24,
K43 (1967)
- (60) SCHUBERT, K.: Kristallstrukturen zweikomponentiger
Phasen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-
Verlag (1964)
- (61) BEARDEN, J.A., and F.A.BURR: Atomic Energy Levels,
Oak Ridge Tennessee: US Atomic Energy Commission
(1964)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Faessler, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes und förderndes Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Priv.Do. Dr. G. Wiech danke ich sehr herzlich für viele wertvolle Diskussionsbeiträge.

Lebenslauf

Am 30. Mai 1940 wurde ich als einziges Kind des Werkmeisters Josef Zöpf und seiner Ehefrau Mathilde, geb. Wiesheu, in Moosburg a.d. Isar geboren. Dort besuchte ich von 1946 bis 1951 die Volksschule. Im Herbst 1951 trat ich an das Domgymnasium Freising, Abteilung Oberrealschule, über, wo ich im Sommer 1960 das Abitur bestand.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich das Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München und legte im Sommersemester 1963 die Diplom-Vorprüfung für Physiker ab. Die Diplomarbeit fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Faessler am damaligen I. Physikalischen Institut der Universität München an, die Diplom-Hauptprüfung für Physiker bestand ich im Februar 1967. Seit September 1967 arbeite ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Faessler an der vorliegenden Dissertation.

In den Praktika des Instituts bin ich seit dem Sommersemester 1967 tätig. Vom 1.5.1967 bis 31.10.1968 war ich Hilfsassistent. Am 1.11.1968 wurde mir die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle übertragen.

